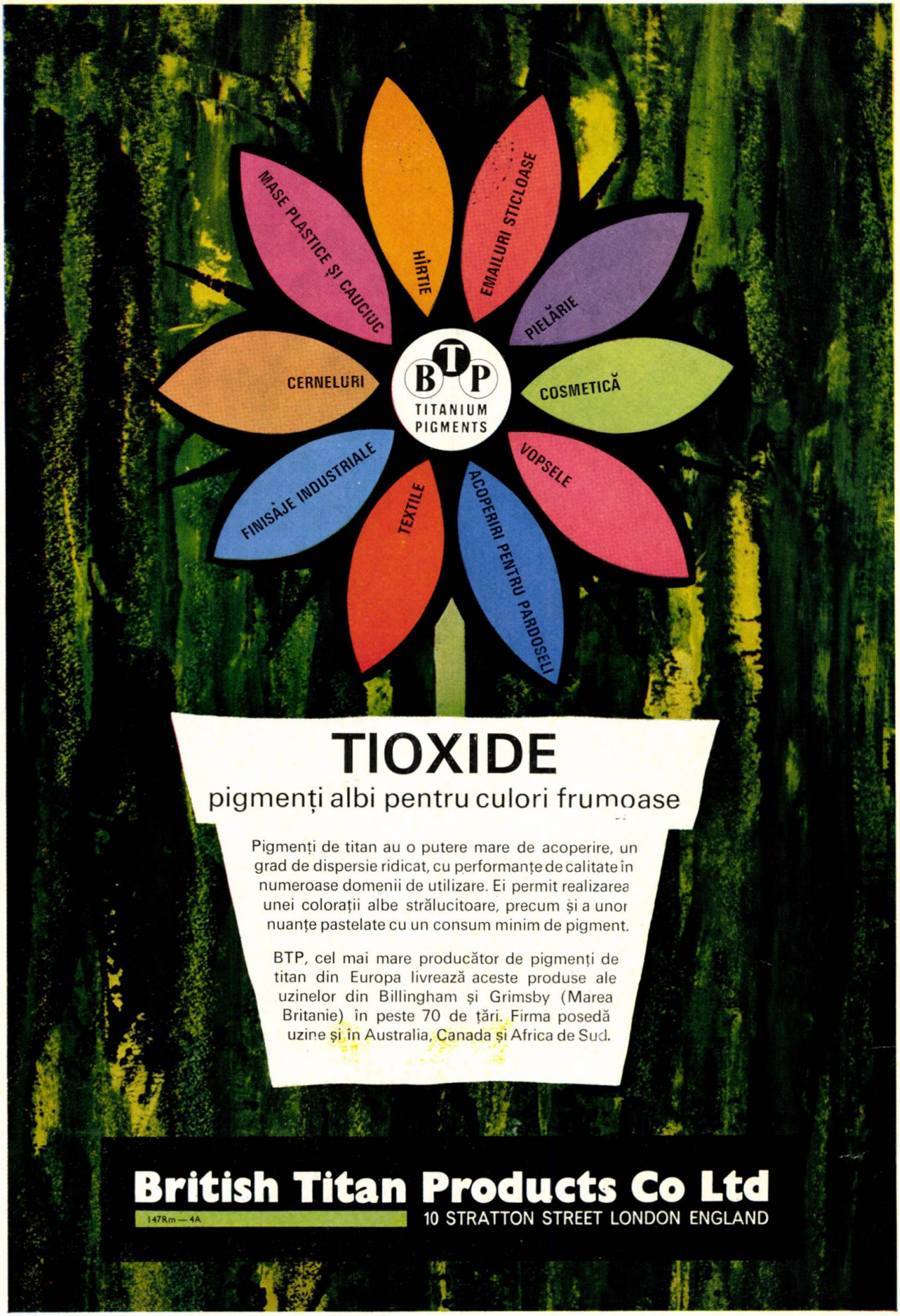
E 1446

IANUARIE 1968
Vol. 19 p. 1—64
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

1

REVISTA DE CHIMIE



TIOXIDE

pigmenți albi pentru culori frumoase

Pigmenți de titan au o putere mare de acoperire, un grad de dispersie ridicat, cu performanțe de calitate în numeroase domenii de utilizare. Ei permit realizarea unei colorații albe strălucitoare, precum și a unor nuanțe pastelate cu un consum minim de pigment.

BTP, cel mai mare producător de pigmenți de titan din Europa livrează aceste produse ale uzinelor din Billingham și Grimsby (Marea Britanie) în peste 70 de țări. Firma posedă uzine și în Australia, Canada și Africa de Sud.

British Titan Products Co Ltd

147Rm — 4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

E 1446

Nr. 1
VOL. 19
I A N.
1 9 6 8

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

MANDALOPOL 1–2 — Realizări şi perspective în industria chimică la început de an

MIHAELA VEZA, AL. KÖVENDI, CLARA SCHÖNBERGER şi D. BREAZU 3–5 — Efectul substituenţilor şi al condiţiilor de reacţie în formarea 5, 6- epoxizilor steroidici

F. BRODMAN, B. IACOB, V. PAUL, C. STULEANU şi C. STOENESCU 6–10 — Contribuţii la sinteza unor coloranţi antrachinon carbazolici

E. WELTHER, I. GHEJAN, C. NICULESCU, G. KALMUŢCHI, E. VASILACHE, D. HILOHI şi I. ZÎRNĂ 11–18 — Studiul modificărilor de fază ale aluminei survenite la introducerea ionului NO_3^- în oxid de aluminiu (II)

I. GRIGORIU, T. CRIŞAN şi G. MARŢIAN 19–22 — Influenţa liantului asupra activităţii şi rezistenţei mecanice a catalizatorului pe bază de Bi-W pentru dehidrogenarea oxidativă a butenelor

L. LAZĂR şi I. URSU 23–25 — Îmbunătăţirea calităţii produselor la uzinele de produse sodice

A. MASCAŞ, V. DUMA, D. GOIDEA şi N. MERJANOV 26–33 — Grafitarea negrului de fum indigen

GH. SZÉKELY 34–41 — Principii aparative noi în condiţionarea detergenţilor

ŞT. GÎRLAŞU şi A. BOCŞE 42–44 — Instalaţie pneumatică pentru modelarea circuitelor de reglare a proceselor lente (chimice)

M. LÖBEL 45–48 — Unele probleme actuale ale industriei chimice

E. PALIBRODA 49–50 — Electroliza, metodă de conversie parţială pentru analiza izotopică a soluţiilor apoase deuterate de NaOH şi a apei grele

D. CEAUŞESCU, MARIA AŞTELEANU, LIDIA VLAD şi G. BERGER 51–53 — Determinarea sulfiţilor şi nitriţilor prin titrare cu apă oxigenată stabilizată cu săruri de titan (IV)

PROTECŢIA MUNCII

LUCIA PĂLĂLĂU 54–58 — Determinarea rapidă a mercurului din atmosferă prin metoda spectrofotometriei de remisie

SCURTE COMUNICĂRI

M. VANCEA şi ADINA GERMAN 58 — Metoda colorimetrică rapidă pentru analiza directă a combinaţiilor organo-mercurice. I. Analiza clorurii de etil-mercur

CRONICĂ

59

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

62

INFORMAŢII ECONOMICE

64

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul Turnu Măgurele — Cuptorul de cracare la instalaţia de amoniac.

The cover picture represente: Turnu Măgurele Combine — Cracking furnace in ammonia installation.

Снимок на первои обиожке: Комбинат Турну Магуреле — Реч для крекиг у аммониачном уетаниьке.

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE:

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă;
- conținut în Al_2O_3 99—99,2
- conținut în Na_2O lavabil 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,4—0,6%
- conținut în SiO_2 0,02—0,03%
- conținut în Fe_2O_3 0,02—1,03%
- pierderi la calcinare la 1 100°C 0,1%
- densitate aparentă 0,65—0,75 g/cm³
- unghiul de taluz natural 50—55°
- conținut de $\alpha - Al_2O_3$ 85—99%
- diametrul mediu al particulelor 30—35 microni

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMINIU) AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozalie
- conținut în Al_2O_3 64—65%
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C 34—35%
- conținut în Na_2O lavabil sub 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,2—0,3%
- conținut în SiO_2 0,01—0,015%
- conținut în Fe_2O_3 0,01—0,015%
- Umiditate 8 —10%
- diametrul mediu al particulelor 35—40 microni

CONTENTS

* * *

Achievements and perspectives in the chemical industry at the beginning of the year 1968..... 1

MIHAELA VEZA, AL. KÖVENDI, CLARA SCHÖNBERGER and D. BREAZU

The effect of substances and of the reaction conditions on the forming of 5, 6 steroidic epoxides..... 3

F. BRODMAN, B. IACOB, V. PAUL, C. STULEANU and C. STOENESCU

Contributions to the synthesis of some anthraquinone-carbazolic dyes.... 6

E. WELTHER, I. GHEJAN, C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, E. VASILACHE, D. HILOHI and I. ZÎRNĂ

The study of the phase modifications of alumina occurring on the introduction of the ion NO_3^- into aluminium oxide (II) 11

I. GRIGORIU, T. CRIȘAN and G. MARTIAN

The influence of binder on the activity and the mechanical resistance of the catalyst based on Bi-W for the oxidative dehydrogenation of butenes..... 19

L. LAZĂR and I. URSU

The improvement of the quality of the products in the plants for sodic products 23

A. MASCAȘ, V. DUMA, D. GOIDEA, and N. MERJANOV

The graphitisation of the indigenous carbon black 26

GH. SZEKELY

New apparative principles in the conditioning of the detergents..... 34

ST. GÎRLAȘU and A. BOCȘE

Pneumatic installation for the modelling of the regulating circuits of chemical slow processes 42

M. LÖBEL

Some actual problems of the chemical industry 45

E. PALIBRODA

The electrolysis as a method of partial conversion for the isotopic analysis of the deuterated aqueous solutions of NaOH and of heavy water..... 49

D. CEAUȘESCU, MARIA AȘTELEANU, LIDIA VLAD and G. BERGER

The determination of sulphites and nitrites stabilised by titration with hydrogen peroxide with titanium salts 51

WORK PROTECTION

LUCIA PĂLĂLĂU

The rapid determination of mercury in the atmosphere by means of the method of emission spectrophotometry.... 54

SHORT COMMUNICATIONS

M. VANCEA and ADINA GERMAN

A rapid colorimetric method for direct analysis of organo-mechanic combinations. I. The analysis of ethyl-mercury chloride 58

CHRONICLE 59

TECHNICO-SCIENTIFIC NEWS 62

ECONOMIC INFORMATIONS 64

Mihaela Veza, Al. Kövendi, Clara Schönberger, and D. Breazu: **The effect of the substances and of the reaction conditions on the forming of 5, 6 steroidic epoxides**

The article deals with the study of the reaction of epoxidation by means of perbenzoic acid of the 5, 6 double link in the case of cholesterol, 16.17-epoxides — 5 pregnene-3-01-20 one, 5-androstene-3-01-17-one and of their 3-acylated derivatives. The speeds 3 and 16, 17 of the molecule are comparatively analysed.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 3
D.C. 547.581.2:547.92

F. Brodman, B. Iacob, V. Paul, C. Stuleanu and C. Stoenescu **Contributions to the synthesis of some anthraquinone-carbazolic dyes]**

The article presents a series of new data concerning the synthesis of some anthraquinone-carbazolic dyes. The established chemical analytic and chromatographic methods had permitted the interpretation of the results obtained during the synthesis and finally the improvement of the fabrication technology of these dyes.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p 6
D.C. 668.812:543.544

E. Welther, I. Ghejan, C. Niculescu, G. Kalmuțchi, E. Vasilache, D. Hilohi and I. Zîrna: **The study of the phase modifications of alumina occurring on the introduction of the ion NO_3^- into aluminium oxide (II).**

It has been found that the treating with nitric acide of the hydrated aluminae with the view to obain an easily extrusible paste leads to the increase of the mechanical resistance of the extrusion product but causes a modification of the phase composition of alumina and thus the diminution of the volume of pores and of its specific surface. For the avoidance of the modifications occurred in the texture of the activated alumina, the influence exerted by other electrolytes containing in their structure the ion NO_3^- was also studied. In the paper are presented experimental data supplied by the physico-structural study of hydrated aluminae — treated with different quantities of alummina nium nitrate or ammonium nitrate. These treatments determine no essential modification of the proportion of the bayerite and böhmite initial contents of alumina.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 11
D.C. 669.712:661.56.

I. Grigoriu, T. Crişan and G. Marţian,: **The influence of binder on the activity and the mechanical resistance of the catalyst based on Bi-W for the oxidative dehydrogenation of butenes**

The obtention of butadiene at a low price and with great yields preoccupies a series of countries interested in the production of synthetic rubber. One of the advantageous ways of the obtention of butadiene is the dehydrogenation of butane and butenes.
The works carried out had studied the influence of certain binders on the activity and the mechanical resistance of the catalyst based on Bi-W, destined to the oxidative dehydrogenation of butenes. It has been established that:

— the binders exert a negative influence on the activity of catalyst; the ilmenite has the smaller influence; the introduction of 20% of ilmenite in the catalyst paste proved advantageous this quantity ensures a high activity and resistance of the catalyst.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 19 26
D.C. 66.097.3:66.094.18:661.715.339

A. Mascaş, V. Duma, D. Goidea, and N. Merjanov: **The graphitisation of the indigenous carbon black**

Agraphitisation tehnology of carbon black established on the basis of the experments carriied out at the Mediaş « CHIMGAZ » Institute in an installation of about 2 t/year is presented. Some appreciations of the graphitisation mechanism of carbon black are given. A scheme of a furnace of high productivity for the graphitization of the nonpressed carbon black is also presented.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p.
D.C. 661.666.2:661.666.4 26

Gh. Szekely: **New apparative principles in the conditioning of the detergents**

The apparative principles in the conditioning of detergents are comparatively and critically analysed on the basis of the literature published these last years. The modification of the apparative principles led to the elaboration of some new technologies which permit the introduction in the recipes of certain components which are incompatible with the clasical process of drying by pulverization. The advantages and disadvantages of the different process of mixing by pulverisation are discussed. The author describes the principal scheme of a mixing installation by atomization, suitable for obtaining in this country of some new assortment of detergents.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 34
D.C. 661.185.1: 66.063

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Достижения и перспективы в химической промышленности в начале года 1

МИХАЕЛА ВЕЗА, АЛ. КЕВЕНДИ, КЛАРА ШОНБЕРГЕР, Д. БРЯЗУ

Действие замещенных и условий реакции на образование 5,6 стероидных эпоксидов..... 3

Ф. БРОДМАН, Б. ЯКОБ, В. ПАУЛ, К. СТУЛЯНУ и К. СТОЕНЕСКУ

К вопросу синтеза ряда антрокинон — карбазольных красителей 6

Е. ВЕЛЬТЕР, И. ГЕЖАН, К. НИКУЛЕСКУ, Г. КАЛМУЦКИ, Е. ВАСИЛАКЕ, Д. ХИЛКИ и И. ЗЫРНЭ

Изучение фазовых изменений происходящих при вводе иона NO_3^- в окись глинэзема (II)..... 11

И. ГРИГОРИУ, Т. КРИШАН, Г. МАРЦИАН

Влияние вяжущего вещества на работу и на механическую устойчивость катализатора на основе Bi-W для окислительной дегидрогенизации бутенов 19

Л. ЛАЗЭР и И. УРСУ

Улучшение качества продукции содовых заводов 23

А. МАСКАШ, В. ДУМА, Д. ГОЙДЯ, Н. МЕРЖАНОВ

Графитирование отечественной сажи 26

Г. СЕКЕЛИ

Новые аппаративные принципы в кондиционировании моющих веществ 34

Ш. ГЫРЛАШУ и А. БОКШЕ

Пневматическая установка для модернизирования регулирующих цепей медленных (химических) процессов 42

М. ЛЕБЕЛ

Актуальные вопросы химической промышленности 45

Е. ПАЛИБРОДА

Электролиз, метод частичной конверсии для изотопных анализов новых растворов деутерированных NaOH и тяжелой воды..... 49

Д. ЧАУШЕСКУ, МАРИЯ АШТЕЛЯНУ, ЛИДИЯ ВЛАД и Г. БЕРГЕР

Определение сульфитов и нитритов путем обработки перекисью водорода стабилизированной титановой солью..... 51

ОХРАНА ТРУДА

ЛУЧИЯ ПЭЛЭЛЭУ

Скоростное определение ртути в атмосфере путем спектро-фотометрического метода..... 54

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

М. ВАНЧА и АДИНА ГЕРМАН

Колориметрический скоростной метод по непосредственному анализу органо-ртутных соединений. I. Анализ этил-ртутного хлорида... 58

ХРОНИКА 59

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ НОВОСТИ 62

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 64

Михаела Веза, Ал. Кёвенди, Клара Шонбергер, Д. Брязу: **Действие замещенных и условий реакции на образование 5,6 стероидных эпоксидов**

В работе изучается реакция и эпоксидирование пербензольной кислотой двойной связи 5,6 для колестерола, 16, 17 — эпоксиды-5 прегнен — 3 — 01 — 20 — оней, 5 — андростен — 3 — 01 — 17 — оней и их ацилированных производных в 3 позиции.
Обсуждаются сравнительно скорости молекулы 3 и 16, 17.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 3
Д.К. 547.581.2:547.92

Феличия Бродман, Б. Якоб, В. Паул, К. Стуляну и К. Стоенеску: **К вопросу синтеза ряда антрокинон — карбазольных красителей.**

В статье приводится ряд новых данных в связи с синтезом ряда антракинон — карбазольных красителей. Аналитические методики установленные химически и хроматографически позволили объяснить результаты полученные во время синтеза и в заключении улучшить технологию производства соответствующих красителей.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 6
Д.К. 668.812:543.544

Е. Велтер, И. Гежан, К. Никулеску, Г. Калмуцки, Е. Василаке, Д. Хилки и И. Зырнэ: **Изучение фазовых изменений происходящих при вводе иона NO_3^- в окись глинозема (II)**

Исследовали что обработка гидрированного глинозема азотной кислотой с целью получения легко экструзионной массы приводит к повышению механического сопротивления экструдата, но вызывает изменение фазового состава глинозема и вследствии этого уменьшение объема пор и его удельной поверхности.
Для того чтобы избежать изменения которые происходят в текстуре активированного глинозема изучали влияние оказываемое другими электролитами содержащими также ион NO_3.
В работе приводят опытные данные полученные при помощи физико-структурального изучения гидрированного глинозема, обработанного различным количеством азотата алюминия или азотата аммония. Эти обработки не приводят к существенному изменению соотношения между начальным содержанием баиерита и бёмита глинозема.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 11
Д.К. 669.712:661.56

И. Григориу, Т .Кришан, Г. Марциан: **Влияние вяжущего вещества на работу и на механическую устойчивость катализатора на основе Bi-W для окислительной дегидрогенизации бутенов**

Получение бутадиена пониженной стоимости и большого выхода занимает ряд стран заинтересованных в производстве синтетического каучука.
Одним из выгодных способов получения бутадиена является дегидрогенизация бутана и бутенов.
В проведенных работах преследовали влияние ряда вяжущих веществ на действие и на механическую устойчивость катализатора на основе $Bi - W$ предназначенного для окислительной дегидрогенизации бутенов.
Установили:

— Вяжущие вещества влияют отрицательно на работу катализатора.
— Наименьшее влияние оказывает ильменит.
— Ввод 20% ильменита в массу катализатора является положительным. Это количество обеспечивает катализатор хорошим действием и механической устойчивостью.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 19
Д.К. 66.097.3:66.094.18:661.715.334

А. Маскаш, В. Дума, Д. Гойдя, Н. Мержанов: **Графитирование отечественной сажи**

Описывается технология графитирования сажи установленая на основании опытов проведенных Институтом «Химгаз» из г. Медиаш на установке примерно в 2 т/год.
Приводятся обсуждения относительно механизма графитирования сажи.
Дается схема печи большой производительности для графитации незапрессованной сажи.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 26
Д.К. 661.666.2:661.666.4

Г. Секели: **Новые аппаративные принципы в кондиционировании моющих веществ**

На основании литературы изданной за последние годы, обсуждаются сравнительно и критически аппаративные принципы установленные при кондиционировании моющих веществ. Изменение аппаративных принципов привело за собой составление ряда новых технологий которые позволяют введение в рецепты некоторых составных несоответствующих классическим способам сушки посредством пульверизирования.
Обсуждаются преимущества и недостатки различных способов смешивания посредством пульверизации. Описывается основная схема смешивающей установки посредством пульверизации соответствующая достижениям Социалистической Республики Румыния по производству ряда новых сортиментов моющих веществ.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 34
Д.К. 661.185.1:66.063

INHALT

* * *

Errungenschaften und Perspektiven in der Chemieindustrie zu Beginn des Jahres 1968 1

MIHAELA VEZA, AL. KÖVENDI, CLARA SCHÖNBERGER und D. BREAZU

Einwirkung der Substanzen und Reaktionsbedingungen auf die Bildung der steroidischen 5, 6 Epoxyde..... 3

F. BRODMAN, B. IACOB, V. PAUL C. STULEANU und C. STOENESCU

Beiträge zur Synthese einiger Antrachinon- und Karbazolfarbstoffe 6

E. WELTHER, I. GHEJAN, C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, E. VASILACHE, D. HILOHI und I. ZÎRNĂ

Studium der Phasenveränderungen der Tonerde bei der Einführung des NO_3-Ions in Aluminiumoxyd (II)..... 11

I. GRIGORIU, T. CRIȘAN und G. MARȚIAN

Einfluss des Bindemittels auf die Aktivität und die mechanische Festigkeit der Katalysatoren auf Bi-W-Basis für die oxydative Dehydrierung der Butene 19

L. LAZĂR und I. URSU

Qualitätsverbesserung der Erzeugnisse in den Werken für Sodaprodukte.... 23

A. MASCAȘ, V. DUMA, D. GOIDEA und N. MERJANOV

Graphitierung des einheimischen Russes 26

GH. SZÉKELY

Neue Apparaturprinzipien bei der Konditionierung der Waschmittel 34

ST. GÎRLAȘU und A. BOCȘE

Pneumatische Anlage für die Modellierung der Regelkreise bei langsam ablaufenden chemischen Prozessen 42

M. LÖBEL

Einige aktuelle Probleme der chemischen Industrie 45

E. PALIBRODA

Elektrolyse, Verfahren der partiellen Konversion für isotopische Analyse der deuterierten wässrigen NaOH- Lösungen und des schweren Wassers 49

D. CEAUȘESCU, MARIA AȘTELEANU, LIDIA VLAD und G. BERGER

Bestimmung der Sulfite und Nitride durch Titration mit stabilisiertem Wasserstoffsuperoxyd und Titansalzen (IV)..... 51

ARBEITSSCHUTZ

LUCIA PĂLĂLĂU

Schnellverfahren zum Nachweis des Quecksilbers in der Atmosphäre durch Remission-Spektrophotometrie 54

KURZREFERATE

M. VANCEA und ADINA GERMAN

Kolorimetrisches Schnellverfahren für die Direktanalyse der organischen Quecksilberverbindungen. I. Analyse des Äthylquecksilberchlorids 58

CHRONIK 59

TECHNISCH-WISSENSCHAFTLICHE NEUHEITEN 62

WIRTSCHAFTLICHE INFORMATIONEN 64

Mihalea Veza, Al. Kövendi, Clara Schönberger und D. Breazu: **Einwirkung der Substanzen und Reaktionsbedingungen auf die Bildung der steroidischen 5, 6 Epoxyde**

Im Aufsatz wird die Epoxydationsreaktion der Doppelbindung 5,6 mit Parabenzolsäure im Falle des Kolesterols 16, 17 – Epoxyde – 5 Pregnen ← 3-01-20-onen, 5-Androsten-3-01-17-onen und deren in der 3. Stellung azylierten Derivate untersucht.
Die Geschwindigkeiten 3 und 16, 17 des Moleküls werden vergleichsweise erörtert.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 3
D.K. 547.581.2:547.92

F. Brodman, B. Iacob, V. Paul, C. Stuleanu und C. Stoenescu: **Beiträge zur Synthese einiger Antrachinon- und Karbazolfarbstoffe**

Der Aufsatz enthält eine Reihe neuer Daten im Zusammenhang mit der Synthese einiger Antrachinon- und Karbazolfarbstoffe. Die festgelegten chemischen und chromatographischen analytischen Methoden ermöglichten die Auswertung der im Verlauf der Synthese erzielten Ergebnisse und die Verbesserung der Herstellungstechnologie der betreffenden Farbstoffe.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 6
D.K. 668.812:543.544

E. Welther, I. Ghejan, C. Niculescu, G. Kalmuțchi, E. Vasilache und D. Hilohi: **Studium der Phasenveränderungen der Tonerde bei der Einführung des NO_3-Ions in Aluminiumoxyd (II).**

Es wurde die Beobachtung gemacht, dass bei der Behandlung der hydratisierten Tonerden mit Salpetersäure im Hinblick auf die Bereitung einer leicht pressbaren Paste eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit des Presslings erzielt wird, dass jedoch in der Phasenzusammensetzung der Tonerde eine Änderung eintritt, wodurch die Porenzahl und die spezifische Oberfläche vermindert wird.
Um die Veränderungen in der Textur der Tonerde zu verhindern, wurde der Einfluss anderer Elektrolyte studiert, die in ihrer Struktur ebenfalls das NO_3—Ion beinhalten.
Im Artikel werden die, durch die physikalische und strukturelle Untersuchung der hydratisierten Tonerden erzielten Versuchsergebnisse dargelegt. Die dabei vorgenommenen Behandlungen mit verschiedenen Mengen von Aluminiumnitrat und Ammoniumnitrat führte nicht zu einer wesentlichen Veränderung des ursprünglichen Gehalts an Bayerit und Böhmit der Tonerde.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 11
D.K. 669.712:661.56

I. Grigoriu, T. Crișan und G. Marțian **Einfluss des Bindemittels auf die Aktivität und die mechanische Festigkeit der Katalysatoren auf Bi-W-Basis für die oxydative Dehydrierung der Butene**

Die Gewinnung des Butadiens zu einem niedrigen Gestehungspreis und mit grosser Ausbeute beschäftigt eine Reihe von Ländern, die an der Erzeugung des Synthesekautschuks interessiert sind. Einer der vorteilhaften Wege zur Gewinnung des Butadiens ist die Dehydrierung des Butans und der Butene. Die Arbeiten verfolgten die Bestimmung des Einflusses einiger Bindemittel auf die Aktivität und die mechanische Festigkeit des Katalysators auf Bi-W-Basis für die oxydative Dehydration der Butene. Es wurde festgestellt:

– Die Bindemittel beeinflussen negativ die Aktivität des Katalysators.
– Den geringsten Einfluss übt der Ilmenit aus.
– Vorteilhaft ist die Beifügung von 20% Ilmenit in die Katalysatorenpaste. Diese Menge sichert dem Katalysator eine gute Aktivität und mechanische Festigkeit.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 19
D.K. 66.097.3:66.094.18:661.715.334

A. Marcaș, V. Duma, D. Goida und N. Merjanov: **Graphitierung des einheimischen Russes**

Es wird eine Graphitierungstechnologie des Russes dargelegt, die auf Grund der im „CHIMIGAS"-Institut Mediaș, an einer Anlage von etwa 2 Jahrestonnen vorgenommenen Versuche entwickelt wurde. Der Graphitierungsvorgang des Russes wird erläutert und die Anlage eines hochproduktiven Graphitierungsofens für ungespressten Russ beschrieben.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 26
D.K. 661.666.2:661.666.4

Gh. Székely: **Neue Apparaturprinzipien bei der Konditionierung der Waschmittel**

Auf Grund der in den letzten Jahren erschienen Fachliteratur werden vergleichsweise und kritisch die für die Konditionierung der Waschmittel entwickelten Apparaturprinzipien erörtert. Die Änderung dieser Prinzipien führte ihrerseits zur Entwicklung neuer Technologien, die die Einführung neuer Komponente in die Zusammensetzung der Mittel ermöglichte, die mit den üblichen Verfahren der Zerstäubungstrockung unveräusserlich waren.
Es werden die Vor-und Nachteile der verschiedenen Zerstäubungstrockungsverfahren dargelegt Abschliessend wird das Hauptschema einer Zerstäubungsvermischers beschrieben, mit dessen Hilfe die rumänische Waschmittelproduktion durch neue Sortimente bereichert werden kann.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 34
D.K. 661.185.1:66.063

SOMMAIRE

* * *

Réalisations et perspectives au début de l'année 1968 1

MIHAELA VEZA, AL. KÖVENDI, CLARA SCHÖNBERGER et D. BREAZU

L'Effet des substances et des conditions de réaction dans la formation des 5, 6-époxydes stéroïdiques 3

F. BRODMAN, B. IACOB, V. PAUL, C. STULEANU et C. STOENESCU

Contributions à la synthèse de quelques colorants anthraquinone-carbazoliques 6

E. WELTHER, I. GHEJAN, C. NICULESCU, G. KALMUȚCHI, E. VASILACHE, D. HILOHI, and I. ZÎRNĂ

L'étude des modifications de phase de l'alumine survenues à l'introduction de l'ion NO_3^- dans l'oxyde d'aluminium (II) 11

I. GRIGORIU, T. CRIȘAN et G. MARTIAN

L'influence du liant sur l'activité et la résistance mécanique du catalyseur à base de Bi-W pour la déhydrogénation oxydative des butènes 19

. LAZĂR et I. URSU

L'amélioration de la qualité des produits aux usines de produits sodiques 23

A. MASCAȘ, V. DUMA, D. GOIDEA et N. MERJANOV

Le graphitage du noir de fumée indigène 26

GH. SZÉKELY

Nouveaux principes apparatifs dans le conditionnement des détergents.... 34

ST. GÎRLAȘU et A. BOCȘE

Installation pneumatique pour le modélage des circuits de réglage des processus chimiques lents 42

M. LÖBEL

Problèmes actuels dans l'industrie chimique 45

E. PALIBRODA

L'électrolyse, méthode de conversion partielle pourl 'analyse isotopique des solutions aqueuses deutérées de NaOH et de l'eau lourde 49

D. CEAUȘESCU, MARIA AȘTELEANU, LIDIA VLAD et G. BERGER

La détermination des sulfites et nitrites par le titrage à l'eau oxygénée stabilisée par des sels de titane..... 51

LA PROTECTION DU TRAVAIL

LUCIA PĂLĂLĂU

La détermination rapide du mercure dans l'atmosphère par la méthode de spectrophotométrie de remission 54

BRÈVES COMMUNICATIONS
M. VANCEA et ADINA GERMAN

Une méthode colorimétrique rapide pour l'analyse directe des combinaisons organomercuriques. I. L'analyse du mercurechloréthyle..... 58

CHRONIQUE..... 59

NOUVELLES TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES 62

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 64

Mihaela Veza, Al. Kövendi, Clara Scönberger, et D. Breazu: **L'Effet des substances et des conditions de réaction dans la formation des 5, 6 époxydes stéroïdiques**

L'article étudie la réaction d'époxydation à l'acide perbenzoique de la double liaison 5, 6, dans le cas ducholestérole 16 17 — époxydes — 5 prégnène-3-01-20-one 5-androstène-3-OL-17-one et de leurs dérivés acylés en position 3. On discute comparativement les vitesses 3 et 16, 17 de la molécule.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 3
C.D. 547.581.2:547.92

F. Brodman, B. Iacob, V. Paul, C. Stuleanu et C. Stoenescu: **Contributions à la synthèse de quelques colorants anthraquinone-carbazoliques**

L'article présente une série de données nouvelles sur la synthèset de quelques colorants anthraquinone-carbazoliques. Les méthodes analitiques chimiques et chromatographiques établies, ont permis l'interprétation des résultats obtenus au cours de la synthèse et finalement l'amélioration de l technologie de fabrication des colorants respectifs.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 6
C.D. 668.812:543.544

E. Welther, I. Ghejan, C. Niculescu, G. Kalmuţki, E. Vasilache, D. Hilohi and I. Zîrnă: **L'étude des modifications de phase de l'alumine survenues à l'introduction de l'ion NO_3^- dans l'oxyde d'aluminium (II)**

On a observé que le traitement par l'acide azotique des alumines hydratées, dans le but d'obtenir une pâte facilement extrusible, augmente la résistance mécanique de l'extrusé mais détermine des modifications dans la composition de phase de l'alumine et, partant, la diminution du volume des pores et de la surface spécifique de celle-ci.

Afin d'éviter les modifications dans la texture de l'alumine activée, on a étudié l'influence exercée par d'autres électrolytes renfermant aussi dans leur structure l'ion NO_3.

Dans l'article on présente des données expérimentales tirées de l'étude physico-structurale des alumines hydratées ou d'ammonium. Ces traitements ne modifient pas essentiellement le rapport entre la teneur initiale, en bayérite et en böhmite de l'alumine.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 11
C.D. 669.712:661.56

I. Grigoriu, T. Crişan et G. Marţian: **L'influence du liant sur l'activité et la résistance mécanique du catalyseur à base de Bi-W pour la déhydrogénation oxydative des butènes**

L'obtention de la butadiène à un prix réduit et de grands randements préoccupe une série de pays intéressés dans la fabrication du caoutchouk synthétique.

L'une des voies avantageuses pour l'obtention de la butadiène est la déhydrogénation du butane et des butènes. Les travaux effectués ont examiné l'influence de quelques liants sur l'activité et la résistance mécanique du catalyseur, à base de Bi-W, destiné à la déhydrogénation oxydative des butènes.

On a établi que:

- les liants influencent négativement l'activité du catalyseur;
- la plus faible influence est celle de l'ilménite;
- l'introduction de 20% d'ilménite dans la pâte du catalyseur est avantageuse.

Cette quantité assure un catalyseur ayant une activité et une résistance mécanique.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 19
C.D. 66.097.3 : 66.094.18 : 661.715.334

A. Mascaş, V. Duma, D. Goidea, N. Merjanov: **Le graphitage du noir de fumée indigène**

On présente une technologie de graphitage du noir de fumée, établie sur les expériences effectuées à l'Institut CHIMIGAZ de Mediaş, dans une installation d'environ 2 t/an. Les auteurs font des appréciations sur le mécanisme de graphitage du noir de fumée. On présente aussi le schéma d'un four de graphitage de grande productivité pour le graphitage du noir de fumée nonpressé.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 26
C.D.661.666.2:661.666.4

Gh. Szekely: **Nouveaux principes apparatifs dans le conditionnement des détergents**

L'auteur analyse d'une manière comparative et critique, sur la base de la littérature publiée, les dernières années les principes apparatifs réalisés dans le codditionnement des détergents. La modification des principes apparatifs a entraîné l'élaboration de quelques nouvelles technologies qui permettent l'introduction dans les recettes de quelques composants incompatibles avec les procédés classiques de séchage par pulverisation. On discute les avantages et les désavantages des divers procédés de mélange par pulvérisation. On décrit le principal système d'une installation de mélange par pulvérisation, convenable pour la réalisation dans notre pays de quelques nouveaux assortiments de détergents.

Rev. Chim. **19**, nr. 1, 1968, p. 34
C.D. 661.185.1:66.063

REALIZĂRI ŞI PERSPECTIVE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ LA ÎNCEPUT DE AN

C. Mandalopol

O particularitate a actualei revoluţii industriale constă în dezvoltarea rapidă a industriei chimice şi chimizarea multilaterală a producţiei. Cuceririle ştiinţifice şi tehnice privind reproducerea pe cale sintetică a unui număr tot mai mare de materii prime existente în natură şi crearea altora noi conferă chimiei un rol stimulator în creşterea producţiei materiale, în promovarea progresului tehnic în toate domeniile economice.

Nu există azi ţară care a pornit pe calea creării unei industrii naţionale proprii la care să nu se observe tendinţa pronunţată pentru dezvoltarea industriei chimice.

Şi la noi în ţară politica clarvăzătoare a Partidului Comunist Român de dezvoltare puternică a forţelor de producţie şi de valorificare superioară a bogatei baze de materii prime existente, a deschis un cîmp larg de dezvoltare acestui sector.

Ritmul de creştere a producţiei industriei chimice de 21,2% în primii doi ani din cincinal (1966 şi 1967) este superior tuturor celorlalte ramuri, şi reflectă deosebita atenţie pe care partidul şi guvernul o acordă acestei importante ramuri a economiei noastre. Realizările obţinute demonstrează entuziasmul cu care lucrătorii din industria chimică înţeleg să înfăptuiască sarcinile trasate de Congresul al IX-lea al partidului. De altfel, în cuvîntarea sa la Consfătuirea pe ţară a lucrătorilor din industria chimică, tovarăşul Nicolae Ceauşescu, menţiona: „Conducerea partidului şi statului dau o înaltă apreciere muncii entuziaste desfăşurată de muncitorii, tehnicienii, inginerii şi cercetătorii care lucrează în întreprinderile şi institutele chimice, aportului lor la înfăptuirea programului de dezvoltare a chimiei în România, la progresul general al ţării".

Măsurile luate de lucrătorii din industria chimică în urma indicaţiilor primite din partea conducerii de partid în cadrul Consfătuirii pe ţară a lucrătorilor din industria chimică pentru ridicarea nivelului calitativ al activităţii colectivelor din întreprinderi şi din minister, precum şi cele rezultate din studiile elaborate în cadrul acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii au creat premisele ca principalele obiective stabilite prin planul de stat să fie îndeplinite, iar la o serie de indicatori de bază depăşite. Planul valoric al industriei chimice pe 1967 reprezintă o creştere de 20,1% faţă de realizările anului 1966, în timp ce întreaga producţie industrială a crescut cu numai 13,3% comparativ cu aceeaşi perioadă.

Promovarea progresului tehnic, precum şi utilizarea mai bună a capacităţilor de producţie şi a forţei de muncă în mare parte atribuită acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii au determinat ca productivitatea muncii pe 1967 să se realizeze în proporţie superioară producţiei globale, ceea ce arată că întregul spor al producţiei chimice s-a obţinut pe seama creşterii productivităţii muncii.

În anul 1967, volumul beneficiilor obţinute peste plan a fost de peste 200 milioane lei, cu toate greutăţile întîmpinate în unele unităţi care nu şi-au realizat parametrii proiectaţi.

Un alt domeniu în care activitatea s-a desfăşurat în condiţii mai bune decît în anii trecuţi îl reprezintă investiţiile, deşi planul valoric pe 1967 a fost cu 63% mai mare decît realizările pe 1966.

Eforturile deosebite depuse pentru acoperirea cu documentaţie de execuţie şi asigurarea la timp a utilajelor, au contribuit în mare măsură la îmbunătăţirea simţitoare a activităţii de investiţii, concretizată prin cele 75 capacităţi date în funcţiune, dintre care 28 restante din anul 1966.

Printre principalele obiective date în funcţiune în 1967, menţionăm: grupul organic de la Combinatul chimic Craiova, instalaţiile de amoniac, uree, acid azotic şi azotat de amoniu de la Combinatul de îngrăşăminte chimice Turnu Măgurele, noile capacităţi de caprolactamă şi fire, precum şi reţele cord la Săvineşti, fabrica de cartoane etapa II de la Combinatul de celuloză şi hîrtie-Brăila, fabrica de celuloză etapa II de la Combinatul de celuloză şi hîrtie-Suceava, instalaţia de metanol III de la Combinatul chimic Victoria, secţiile de comprimate şi fiole de la Uzina de medicamente Bucureşti, instalaţiile care contribuie la dezvoltarea capacităţii de producţie a sodei calcinată de la Uzina de produse sodice Ocna Mureş şi altele.

Dezvoltarea şi diversificarea continuă a industriei chimice, această ramură de bază a economiei naţionale, au făcut să crească şi exportul de produse chimice, care în 1967 a fost cu peste 26% mai mare decît cel realizat în 1966, exportîndu-se în 70 ţări 89 grupe de produse într-o variată gamă de sortimente.

Cu fiecare an prezenţa produselor chimice româneşti pe piaţa mondială creşte în cantitate şi diversitate, creînd o bază trainică pentru lărgirea continuă a relaţiilor comerciale ale ţării noastre pe piaţa externă a produselor chimice. De exemplu, în anul 1967, comparativ cu anul 1966, s-a exportat cu 15% mai mult polistiren granule, cu 62% polietilenă granulată, cu 71% cauciuc sintetic, 27% anvelope ATA, cu 33% fibre polinitrilacrilice, cu 125% mai multă celofibră tip L, cu 150% mai multă hîrtie de scris şi tipar etc.

Sarcinile de plan pe 1968 ale industriei chimice au fost elaborate în lumina Directivelor Congresului al IX-lea al P.C.R. şi a prevederilor actualului plan cincinal de dezvoltare a acestei industrii, ţinîndu-se seama de rezultatele obţinute în primii doi ani ai cincinalului.

Ceea ce caracterizează planul pe 1968, constă în faptul că prevederile pe care le cuprinde, întrec în majoritatea lor, sarcinile înscrise în planul cincinal pentru acest an.

Depăşirea planului pe anii 1966 şi 1967 şi nivelul planificat pe 1968 asigură pe primii 3 ani ai cincinalului un ritm mediu anual de 19,0%, ritm superior celui prevăzut pentru această perioadă în planul cincinal şi constituie un fundament solid pentru înfăptuirea planului cincinal.

Producţia globală planificată în acest an este cu peste 2,6 miliarde lei mai mare decît cea realizată de industria chimică în anul 1967. Acest spor de producţie este de 2,5 ori mai mare decît întreaga producţie globală realizată de industria chimică în 1950 şi aproape egal cu cea realizată în 1955.

În acest an se vor realiza sporuri suplimentare la cauciuc şi anvelope, produse sodice, fire şi fibre sintetice, lacuri şi coloranţi, îngrăşăminte chimice, acid sulfuric, acid acetic, butanol, metanol, medicamente etc.

Studiile şi analizele efectuate în cadrul acţiunii de organizare ştiinţifică a producţiei şi a muncii au relevat faptul că în majoritatea întreprinderilor există rezerve importante. Constituind un puternic imbold pentru valorificarea acestor rezerve, planul pe 1968 prevede ca productivitatea muncii să crească şi în industria chimică într-un ritm superior celui înscris în cincinal. Pentru aceasta, este prevăzută o creştere de 8,3% faţă de productivitatea muncii realizată în 1967. La aceasta vor contribui desigur în mare măsură şi noile capacităţi de producţie date în funcţiune în cursul anului trecut.

Valorificarea în continuare a rezervelor existente încă în întreprinderile industriei chimice de reducere a cheltuielilor de producţie, evidenţiate îndeosebi cu prilejul acţiunii de rentabilizare a întreprinderilor, va contribui la obţinerea unui plus

de beneficii de peste 150 milioane lei față de volumul stabilit în cincinal pentru anul 1968.

Realizarea sarcinilor prevăzute pentru industria chimică în 1968, ridică o serie de probleme, dintre care una din cele mai importante este aceea a realizării la termen și în bune condițiuni a obiectivelor planificate, care prin producția respectivă trebuie să contribuie în mare măsură la creșterea producției chimice în viitorii ani.

Pentru aceasta ca și în anii precedenți, industriei chimice i s-au alocat importante fonduri de investiții din fondul centralizat al statului. Volumul de investiții repartizat Ministerului Industriei Chimice este cu 4,2% mai mare decît cel realizat în 1967.

În cursul acestui an urmează să intre în funcțiune peste 60 noi capacități.

Petrochimia continuă să rămînă și în 1968 sectorul către care se îndreaptă majoritatea investițiilor alocate industriei chimice.

Punerea în funcțiune, respectiv producția obținută pe seama obiectivelor puse în funcțiune în 1967, precum și atingerea capacităților la acele instalații care nu și-au realizat pînă în prezent parametrii proiectați va duce la obținerea unor sporuri substanțiale de producție față de 1967. Se vor realiza de exemplu, cu 32% mai multe îngrășăminte chimice, 20% acid sulfuric, 144% acid acetic, 123% butanol, 101% metanol, 18,6% rețele cord vîscoză, 16% fibre melana, 9,4% pvc, 4,6% polietilenă, 16,7% celofibră etc.

Concomitent cu creșterea producției de pvc și polietilenă se prevede și creșterea capacității instalațiilor menite să prelucreze aceste produse. Pentru aceasta capacitatea Uzinei de prelucrare a materialelor plastice de la Iași se va dezvolta pentru o capacitate de prelucrare de peste 14 000 t/an.

În industria de medicamente, prin creșterea capacităților de producție, lărgirea gamei de sortimente fabricate, perfecționarea tehnologiilor de lucru, valoarea medicamentelor și a produselor medicamentoase va crește de asemenea cu 5% față de 1967.

În anul acesta în cadrul industriei de medicamente se va continua dezvoltarea producției de substanțe chimice pentru hrana animalelor, accelerarea proceselor biologice, profilaxia și terapeutica bolilor la animale, prin intrarea în producție a unor instalații de biostimulatori la Fabrica de antibiotice de la Iași și vamixuri la Uzina de medicamente din București.

De menționat că azi industria noastră de medicamente produce peste 1 900 medicamente și substanțe medicamentoase din care 120 de uz veterinar.

Tot în acest an se prevede dezvoltarea în continuare a industriei de celuloză și hîrtie prin punerea în funcțiune în cadrul etapei a II-a de dezvoltare a Combinatului de celuloză și hîrtiede la Suceava a unei fabrici de hîrtie cu o capacitate de 66 000 t/an.

În construirea noilor capacități de producție programate să intre în funcțiune în acest an și în următorii ani ai planului cincinal, se au în vedere progresele rapide ce se înregistrează pe plan mondial, desfășurîndu-se o tot mai amplă activitate de concepție și cercetare tehnico-științifică.

Astfel, întreg ansamblul de instalații cu care va fi dotat Combinatul petrochimic aflat în construcție la Pitești se bazează pe ultimele realizări în domeniul respectiv. Capacitatea fabricii de polietilenă va fi de 2,5 ori mai mare decît a celeia de la Combinatul petrochimic Ploiești. Instalația de piroliză folosește ca materii prime fracții lichide spre deosebire de cea existentă la Ploiești unde materia primă este propanul. Procedeul ales permite recuperarea produselor secundare valoroase cu ajutorul instalațiilor de separare a aromatelor (benzen, toluen, xilen) și de extragere a butadienei ce se utilizează la fabricarea cauciucului. Liniile tehnologice au capacitate de producție sporită (15 000 t/an), iar presiunea de lucru este superioară comparativ cu instalațiile similare utilizate pînă acum.

Procedeul pentru obținerea acrilonitrilului pornește de la propilenă, materie primă de 2 ori mai ieftină decît acetilena. Produsul se obține prin sinteza directă din propilenă, amoniac și oxigen făcînd posibilă o investiție specifică redusă și o valorificare superioară a materiei prime.

Produse cu valori superioare vor fi obținute și în cadrul combinatului ce se construiește la Rîmnicu Vîlcea, care va prelucra în alcoli superiori propilena obținută în instalațiile de la Combinatul petrochimic Ploiești și Pitești.

Importante elemente de tehnică nouă vor fi introduse și la instalațiile ce se construiesc la Combinatul chimic Rîmnicu Vîlcea atît în ceea ce privește fabricarea policlorurei de vinil cît și a sodei caustice. La nivelul anului 1970, circa 70% din policlorura de vinil se va realiza pornind de la etilenă, prin procedeul cel mai economic cunoscut în prezent.

Asigurarea realizării punerii în funcțiune a obiectivelor prevăzute în planul pe 1968 respectiv a realizării planului valoric și de sortimente este condiționată de existența unei strînse și perfecte colaborări între proiectant, constructor și beneficiar. În acest scop, pe linia hotărîrilor luate de partid și a recomandărilor făcute în cadrul Consfătuirii pe țară a lucrătorilor din industria chimică, s-au luat din vreme măsuri pentru pregătirea condițiilor de desfășurare a planului de investiții pe 1968. Ca urmare a depunerii tuturor eforturilor în elaborarea documentației de către institutele de proiectări, constructorul dispune în prezent de proiecte de execuție în procent de 86% din valoarea de plan și 83% din volumul prevăzut de construcții metalice. Totodată sînt asigurate în întregime proiectele tehnice pentru utilajele ce se execută la uzinele furnizoare din țară. De asemenea s-au asigurat la termene corespunzătoare, livrarea utilajelor din import complex, în urma eforturilor care s-au depus în cursul anului 1967 și cu concursul dat de Ministerul Comerțului Exterior pentru contractarea instalațiilor prevăzute în plan.

În vederea înlăturării pe cît posibil a unor dificultăți la executarea construcțiilor metalice și a utilajelor ce se comandă în țară, s-au analizat încă din luna septembrie 1967 împreună cu Ministerul Industriei Construcțiilor de Mașini posibilitățile de acoperire a volumului de utilaje necesare în 1968, precum și a termenelor la care aceste utilaje să fie predate la montaj.

O problemă de o importanță deosebită o constituie și asigurarea șantierelor cu forță de muncă necesară și corespunzătoare din punctul de vedere al calificării.

Executarea lucrărilor în bune condițiuni și darea în funcțiune la termen este chezășia că perioada pentru probe tehnologice va fi respectată și chiar scurtată. Va trebui de asemenea extinsă experiența dobîndită în folosirea speciialiștilor și a tehnicienilor de la uzinele vechi la punerea în funcțiune a noilor obiective și la realizarea indicatorilor tehnico-economici ai acestora. Nu trebuie neglijat faptul că un volum important în sporul de producție planificat în 1968 se va obține prin completările de utilaje și instalații a noilor unități intrate recent în producție, iar punerea în funcțiune a obiectivelor azi în construcție la termenele planificate, condiționează atingerea nivelelor de producție prevăzute pentru următorii ani ai cincinalului.

Măsurile luate pentru asigurarea caracterului continuu al activității de organizare științifică a producției și a muncii în toate întreprinderile industriei chimice, rezultatele ce se întrevăd a se obține pînă la sfîrșitul anului 1968, precum și efectele acestora în anii 1969—1970 vor duce la descoperirea și valorificarea unor noi rezerve, la creșterea eficienței economice a investițiilor, creșterea productivității muncii, îmbunătățirea producției și reducerea prețului de cost față de propunerile rezultate din această acțiune, desfășurată în anul 1967.

Industriei chimice îi revin sarcini importante pe 1968 și pe linia de aprovizionare și comerț exterior. Astfel unitățile industriei chimice vor trebui să pună un accent deosebit pe creșterea continuă a eficienței exportului, pe asigurarea competitivității lui, luînd măsuri corespunzătoare pentru ridicarea nivelului tehnic și al calității produselor, pe sporirea substanțială a valorii fiecărei unități de marfă exportată.

Pentru realizarea și depășirea sarcinilor la export pe 1968, întreprinderile din industria chimică cu sarcini de export vor trebui să ia unele măsuri energice în scopul realizării exemplare a obligațiilor de export și al suplimentării livrărilor paralel cu reducerea importului prin utilizarea materiilor prime și materialelor indigene.

Îmbunătățirea continuă a structurii exportului din țara noastră, corespunzător schimburilor survenite în economie impune și industriei chimice obligativitatea creșterii exportului de produse cu un grad superior de prelucrare industrială.

Rezultatele obținute în anul 1967, noile sarcini ce revin industriei chimice pe anul 1968, precum și lucrările în curs de elaborare pentru îmbunătățirea indicatorilor de plan pe anii 1969 și 1970, constituie premise sigure ca prevederile privind dezvoltarea și diversificarea industriei chimice în acest cincinal să fie înfăptuite cu succes.

Înfăptuirea programului de dezvoltare prevăzut în planul cincinal, precum și propunerile preliminare de dezvoltare pe perioada 1971—1980, asigură ridicarea pe o treaptă nouă, superioară, a potențialului industriei chimice românești.

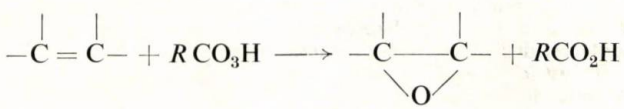
De altfel, muncitorii, specialiștii și cercetătorii, toți oamenii muncii din industria chimică nu precupețesc nici un efort pentru a asigura progresul neîntrerupt al acestei importante ramuri a economiei noastre, contribuind prin aceasta la înfăptuirea hotărîrilor Congresului al IX-lea al C.C. al PCR, la înflorirea României Socialiste, la continua întărire a sistemului socialist mondial.

Mihaela Veza, Al. Kövendi, Clara Schönberger şi D. Breazu

Efectul substituenţilor şi al condiţiilor de reacţie în formarea 5,6-epoxizilor steroidici

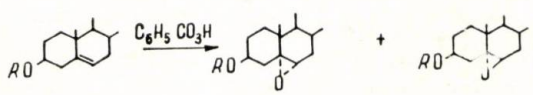
Epoxizii sînt intermediari frecvent întîlniţi în clasa combinaţiilor steroide, folosiţi în scopul introducerii stereospecifice a diferiţilor substituenţi pe acest schelet. Deschiderea inelului epoxidic cu formare de produse transdiaxiale, prin folosirea unei largi varietăţi de agenţi nucleofili şi agenţi de reducere, oferă o cale stereospecifică pentru prepararea de halohidrine, transglicoli, alcooli etc. Derivaţii halogenaţi steroidici au căpătat în ultimul timp o importanţă deosebită în terapeutica modernă, datorită acţiunii lor, superioară preparatelor medicamentoase curente din clasa hormonilor corticoizi, exemplificată prin: Fluocinolonă, Clormadinonă şi altele.

Epoxidarea dublei legături 5,6 din nucleul steroidic este o etapă necesară în cadrul sintezei unora dintre aceste preparate cu activitate mărită. Studiul întreprins urmăreşte desfăşurarea reacţiei de epoxidare în funcţie de poziţia şi natura substituenţilor în molecula steroidă. Una dintre cele mai importante metode de epoxidare, frecvent aplicate, constă în acţiunea peracizilor organici asupra compuşilor etilenici [1], conform ecuaţiei:

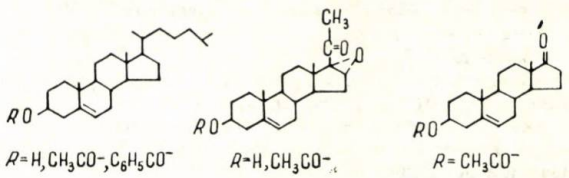


În funcţie de peracidul folosit şi de condiţiile de reacţie se pot obţine fie epoxizi [2, 3, 4], fie glicoli [3, 5]. Acizii tari catalizează deschiderea inelului epoxidic format iniţial, conducînd la glicoli.

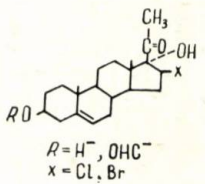
În clasa combinaţiilor steroide, literatura privind epoxidarea legăturii etilenice izolate citează utilizarea ca agenţi oxidanţi a acizilor perbenzoic, monoperftalic, peracetic sau a derivaţilor lor substituiţi. În cadrul acestui studiu reacţia de epoxidare a dublei legături 5,6 a nucleului steroidic a fost efectuată cu acid perbenzoic.



Viteza reacţiei de formare a amestecului de α şi β epoxizi izomeri a fost urmărită prin titrarea iodometrică a peracidului neconsumat la diferite intervale de timp. Reacţia de epoxidare a fost parcursă cu o serie de compuşi steroidici, reprezentanţi ai seriei colestanului, pregnanului şi androstanului conţinînd o dublă legătură în poziţia 5,6 a nucleului steroidic, şi anume: colesterol, 16α, 17α-epoxi-Δ^5-pregnen-3-ol--20-onă, Δ^5-androsten-3-ol-17-onă, precum şi derivaţii-3-acilaţi ai acestora: acetatul, formiatul şi benzoatul de colesterol, acetatul 16,17-epoxipregnen-



olonei, acetatul androstenolonei. Produsele studiate sînt identice în ceea ce priveşte substituenţii din poziţia 3; ei diferă prin substituenţii aflaţi în poziţia 16,17 a moleculei. În acest sens, seria produselor cercetate a fost completată şi cu alţi derivaţi substituiţi în această poziţie, şi anume: 16β-brom-, 16β-clor-Δ^5-pregnen-3-ol-20-onă şi 3-formil-derivatul acesteia.



Pentru o mai uşoară urmărire, în expunere vor fi folosite, în locul denumirilor chimice complete, denumirile prescurtate: epoxid şi acetatul său, pentru produsul care conţine gruparea epoxidică în poziţia 16,17 şi gruparea alcoolică liberă, respectiv esterificată, în poziţia 3, clorhidrină şi bromhidrină pentru produsele corespunzătoare, halogenate în poziţia 16.

Majoritatea produselor studiate sînt substanţe cunoscute. Studiul a fost efectuat pe produse purificate, cu caracteristici corespunzătoare indicaţiilor din literatură. Reacţia de epoxidare a fost efectuată în condiţii blînde, la temperatura constantă de 0°C, folosind ca solvent organic cloroformul. În toate cazurile s-a lucrat cu concentraţii echivalente de derivaţi steroidici şi cu aceeaşi concentraţie a soluţiei de acid perbenzoic, în scopul menţinerii unor condiţii constante în toate experienţele, în aşa fel încît compararea rezultatelor să fie posibilă.

Vitezele de reacţie comparative ale produselor cercetate sînt reprezentate grafic în diagrame exprimînd consumul de peracid, respectiv formarea 5,6 epoxizilor, în funcţie de timp.

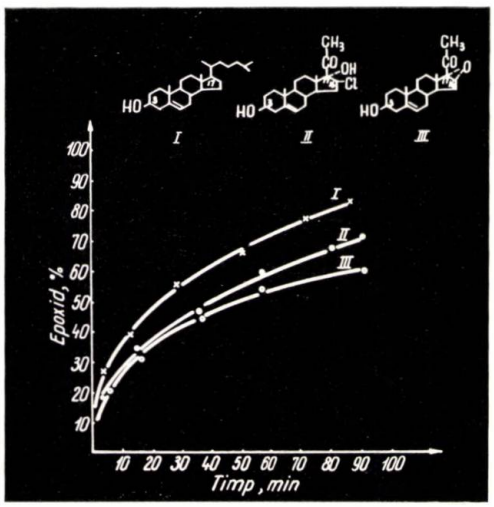


Fig. 1. Reprezentarea vitezelor de reacție comparative ale produselor cercetate, exprimînd consumul de peracid, respectiv formarea 5,6-epoxizilor, funcție de timp:

solvent: cloroform; temperatură: 0°C; concentrație steroid: $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I; concentrație peracid $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I.

În figura 1 sînt reprezentate grafic vitezele reacției de epoxidare a produselor de bază, colesterol, clorhidrină și epoxid, în care substituenții în poziția 3 sînt identici — gruparea alcoolică liberă —, iar substituenții aflați în poziția 16, 17 sînt diferiți. Se observă că reacția are loc cu o viteză mărită în cazul colesterolului (curba I), în timp ce vitezele de reacție corespunzătoare clorhidrinei și epoxidului (curba II și III) sînt mai scăzute.

Trecînd de la derivații substituiți în poziția 16, 17 la derivații 3-acilați, se remarcă, în cadrul fiecărei grupe de produse studiate, scăderea netă a vitezei de reacție față de cazul în care gruparea alcoolică este liberă.

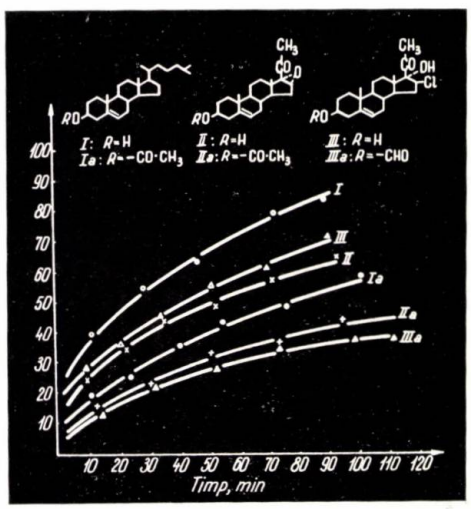


Fig. 2. Reprezentarea comparativă a vitezelor de reacție pentru 16,17-epoxid și derivatul său 3-acetilat, clorhidrină și 3-formil-derivatul său, colesterol și colesterol acetat:

solvent: cloroform; temperatură: 0°C; concentrație steroid: $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I; concentrație peracid: $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I.

În figura 2 sînt comparate vitezele de reacție pentru epoxid și derivatul său 3-acetilat, clorhidrină și 3-formil derivatul său, colesterol și acetat de colesterol. În seria derivaților 3-acilați ai colesterolului, reacția de epoxidare a fost urmărită și pe formiat, butirat și benzoat de colesterol. Privite comparativ, nu s-au înregistrat diferențe esențiale în ceea ce privește vitezele de reacție ale diferiților derivați acilați.

Modificarea catenei laterale în poziția 17, prin trecerea de la derivați din seria pregnanului la cei din seria androstanului, nu a dus la o schimbare esențială a vitezei reacției de epoxidare.

Reprezentarea comparativă (fig. 3) a vitezei de reacție în cazul epoxidului și androstenolonei, ambii sub formă de acetat, demonstrează că în ambele cazuri reacția decurge cu viteză aproximativ egală.

Estimarea cantitativă a procentelor relative de produs transformat, la anumite intervale de timp, a dus la constatarea că în timp de o oră transformarea colesterolului a avut loc în proporție de 71%, în timp ce epoxidul și halohidrinele studiate s-au trans-

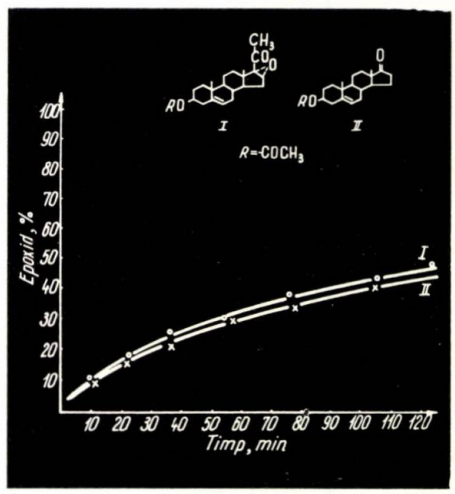


Fig. 3. Reprezentarea comparativă a vitezei de reacție în cazul 16,17-epoxidului și androstenolonei:

solvent: cloroform; temperatura: 0°C; concentrație steroid: $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I; concentrație peracid: $25 \cdot 10^{-3}$ moli/I.

format numai în proporție de 54, respectiv 58%. Micșorarea vitezei de reacție marchează în acest caz influența pe care o au asupra reacției de epoxidare substituenții din poziția 16, 17.

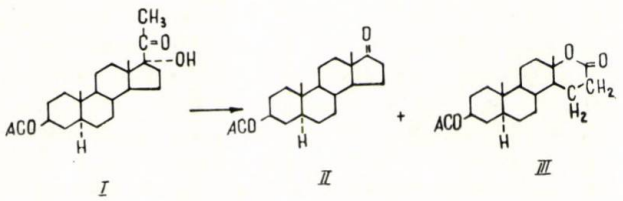
În toate grupele de produse studiate, derivații acilați în poziția 3 se transformă în decurs de o oră numai în proporție de aproximativ 60%, față de produsele corespunzătoare conținînd gruparea alcoolică liberă. Și în acest caz se remarcă efectul marcat asupra vitezei de reacție produs de acilarea grupării hidroxil în poziția 3, fără ca acesta să depindă în mod esențial de natura radicalului acil cercetat (într-o oră se transformă 44% acetil și benzoilcolesterol, respectiv 37% formilcolesterol).

Modificarea produsă prin introducerea concomitentă a substituenților în poziția 3 și 16, 17 a moleculei se reflectă în scăderea vitezei de reacție, ca o

însumare a efectelor acestor substituenți constatate separat.

Paralel cu reacția de epoxidare a dublei legături, sub acțiunea acidului perbenzoic în timp îndelungat, poate avea loc și oxidarea grupării cetonice din poziția 20, în acord cu acțiunea general cunoscută a peracizilor asupra cetonelor [6, 7].

Studiind oxidarea 3β-acetoxi, 17α-hidroxi-allopregnan-20-onei cu acid perbenzoic. N. S. Leeds citează [8] transformarea ei în decurs de 48 ore, la temperatura camerei, în izoandrosteron acetat, ca principal produs al reacției, și andrololactonă cu randament redus, conform schemei:



I II III

17-Cetosteroidul (II) apare ca un intermediar în oxidarea cu peracizi a 17-hidroxi-20-cetosteroizilor, conducînd în reacția ulterioară cu oxidantul la ruperea legăturii $C_{13} - C_{17}$ și formarea lactonei.

Deoarece unele dintre produsele cercetate conțin în moleculă gruparea 17-hidroxi-20-ceto-, susceptibilă în timp la oxidare cu acid perbenzoic, s-a urmărit stabilirea vitezei reacției de oxidare pe 5,6-epoxiderivații preparați, și anume: clorhidrin-5,6-epoxid și 5,6,16, 17-diepoxid, în care peracidul se consumă numai pentru oxidarea acestei grupări.

Lucrînd în condițiile-standard stabilite pentru reacția de epoxidare, în cloroform, la temperatura de 0°C, oxidarea a decurs cu o viteză foarte mică. În ambele cazuri s-a înregistrat o transformare de numai 3%, în decurs de 3 ore, timp în care reacția de epoxidare în poziția 5,6 a avut loc în proporție de peste 50%. Valoarea reală a vitezei reacției de epoxidare a legăturii 5,6 este deci, în acest caz, mai mică decît cea determinată anterior, marcînd și mai mult efectul de frînare produs de substituenții din poziția 16,17 asupra reacției de epoxidare în poziția 5,6.

Concluzii

S-a studiat viteza reacției de epoxidare a dublei legături 5,6 din nucleul steroidic în funcție de substituenții aflați în poziția 3 și 16,17 a moleculei.

Din compararea vitezelor de reacție a produselor studiate s-au desprins constatări interesante, neașteptate, mai ales în ceea ce privește efectul marcat al substituenților aflați în poziția 16,17, la distanță apreciabilă față de poziția dublei legături reactive.

Contrar așteptărilor, în cazul acilării grupării hidroxilice din poziția 3, viteza reacției de epoxidare nu a fost influențată de mărimea și natura radicalilor acil, fapt care ar putea exclude presupunerea că aceste efecte sînt de natură inductivă sau sterică.

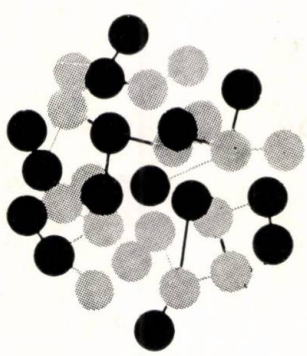
Din comportarea general constatată prin efectul de accelerare a vitezei de reacție produs de gruparea hidroxilică liberă, se poate presupune o participare directă a acestei grupări în mecanismul intim al reacției de epoxidare.

În condițiile de reacție folosite, temperatură joasă și timp de reacție scurt, reacția de oxidare a grupării 17-hidroxi-20-ceto are loc în proporție neglijabilă.

Constatările preliminare ce se desprind din rezultatele determinărilor efectuate de autori pînă în prezent oferă perspectiva unui studiu mai larg, pe o serie mai numeroasă de produse care să ducă la îmbogățirea datelor existente cu concluzii privind reactivitatea scheletului steroidic în funcție de substituenții aflați în diferite poziții ale moleculei. Se va putea cerceta în continuare valabilitatea rezultatelor obținute în cazul reacției de epoxidare, în sensul extinderii lor în cadrul altor serii de reacții specifice nucleului steroidic.

Bibliografie

1. Prileschajew, N. În: J. Russ. Phys. Chem. Soc. **44**, 1912, p. 613 C.A. **6**, 1912, p. 2407.
2. Findley, T., Swern, D. și Scanlan, J. T. În: J. Am. Chem. Soc. **67**, 1945. p. 412.
3. Swern, D., Billen, R. și Scanlan, J. T. În: J. Am. Chem. Soc. **68**, 1946, p. 1504.
4. Swern, D., Findley, T. și Scanlan, J. T. În: J. Am. Chem. Soc. **66**, 1944, p. 1925.
5. Swern, D., Billen, R., Findley T. și Scanlan, J. T. În: J. Am. Chem. Soc. **67**, 1945, p. 1786.
6. Turner, R. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 878.
7. Doering, W. von și Speers, L. În: J. Am Chem. Soc. **72**, 1950, p. 5515.
8. Leeds N. S. În J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 2265.



F. Brodman, B. Iacob, V. Paul, C. Stuleanu şi C. Stoenescu

CONTRIBUŢII LA SINTEZA UNOR COLORANŢI ANTRACHINON-CARBAZOLICI

Obţinerea multor coloranţi antrachinon-carbazolici, datorită numeroaselor faze ce se succed la sinteza lor, ridică probleme importante privind aprecierea desfăşurării reacţiilor şi caracterizarea produselor intermediare care rezultă în proces. Ceea ce complică şi mai mult problemele este faptul, cunoscut de altfel în domeniul coloranţilor, că la fiecare dintre fazele procesului tehnologic pot apărea, alături de produsul final, valoros, şi produse nedorite, izomeri, produse secundare, excese de reactanţi sau impurităţi; elaborarea unor metode de control necesare identificării acestor produse — în afara produsului principal — devine obligatorie în decursul unui proces chimic, ele folosind în cea mai mare măsură la stabilirea condiţiilor de sinteză.

La realizarea unor coloranţi antrachinon-carbazolici stabilirea de metode de control analitic pe fazele procesului a fost deosebit de utilă şi a folosit, în afara unei interpretări mai exacte, mai corecte, a fenomenului chimic, şi la găsirea celui mai indicat mod de sinteză corespunzător scopului propus.

Astfel, în cazul colorantului Brun de cadă BR (C. I. 70 800), în funcţie de calitatea materiilor prime utilizate, precum şi de condiţiile în care se realizează antrimidizarea şi carbazolarea, s-au constatat abateri de la nuanţa prescrisă, a căror cauză a trebuit elucidată.

Este cunoscut că 1,4-diaminoantrachinona una dintre materiile prime, poate conţine ca impuritate 1-amino-4-oxiantrachinona formată în timpul amonolizei leuco-1,4-dihidroxi-2,3-dihidroantrachinonei. În unele cazuri, conţinutul în 1-amino-4-oxiantrachinonă poate fi de aproximativ 2—3%. Analitic, identificarea şi separarea celor două componente s-a realizat prin cromatografiere ascendentă pe hîrtie Whatman nr. 1 pe care s-au aplicat pete dintr-o soluţie piridinică 0,25% de 1,4-diaminoantrachinonă, utilizînd ca eluent soluţie apoasă de KOH 4%. După o oră şi jumătate de eluare separarea celor două produse este netă (tabela 1).

Tabela 1

Produsul	R_f	Culoarea spotului	
		în vizibil	în U.V.
1,4-diaminoantrachinona	0	violet	vişiniu intens
1-amino-4-oxiantrachinona	0,19	roşu-violaceu	violaceu

Observaţia că nuanţa colorantului final are o tentă gălbuie în cazul utilizării 1,4-diaminoantrachinonei cu conţinut de 1-amino-4-oxiantrachinona a dus la completarea procesului de fabricaţie cu filtrarea cristalelor de 1,4-diaminoantrachinonă, după oxidarea în nitrobenzen a leuco-1,4-diaminoantrachinonei şi după răcirea masei de reacţie. Filtratul nitrobenzenic conţine solubilizată aproape toată cantitatea de 1-amino-4-oxiantrachinonă prezentă, iar 1,4-diaminoantrachinona este practic lipsită de această impuritate şi duce la un colorant cu nuanţă corespunzătoare.

Pentru acelaşi colorant, reacţia de condensare antrimidică s-a urmărit cromatografic prin eluarea ascendentă cu o soluţie de 80% acid acetic a unei probe din masa de reacţie în soluţie piridinică 0,1%. Ca suport s-a utilizat hîrtie Whatman nr. 1 impregnată cu 1-bromnaftalen soluţie 10% în alcool etilic [1, 2] R_f-urile se indică în tabela 2.

Tabela 2

Produsul	R_f	Culoarea spotului	
		în vizibil	în U.V.
1,1′,4′,1″t-triantrimida	0	brun-închis	—
1,4-diaminoantrachinona	0,74	violet	roşu purpuriu
1-clorantrachinonă	0,22	galben	brun
1-amino-4-oxiantrachinona	0,50	roz	roz-violaceu
Impuritate	0,098	roşu	violet

În acest mod s-a constatat că reacţia de condensare la triantrimidă se desfăşoară cu viteză mare şi că o durată de $1-1^1/_2$ oră este suficientă pentru perfectarea reacţiei (dacă toţi reactanţii s-au adăugat de la început), temperatura optimă fiind de 200—210°C. O durată de încălzire mai mare la această temperatură are ca efect formarea unui produs secundar, care, pe cromatograma efectuată în condiţiile menţionate, apare sub forma unui spot roşu cu $R_f = 0{,}098$. La temperatură mai joasă, viteza reacţiei de condensare scade, fiind necesară o durată mult mai mare pentru formarea triantrimidei; în acest caz reacţia nu decurge în condiţii normale. Astfel, realizînd condensarea antrimidică la 170°C s-a constatat:

— după 2 1/2 ore de menţinere la 170°C, deşi s-a observat cromatografic dispariţia 1,4-diaminoantrachinonei, colorantul obţinut final a fost complet

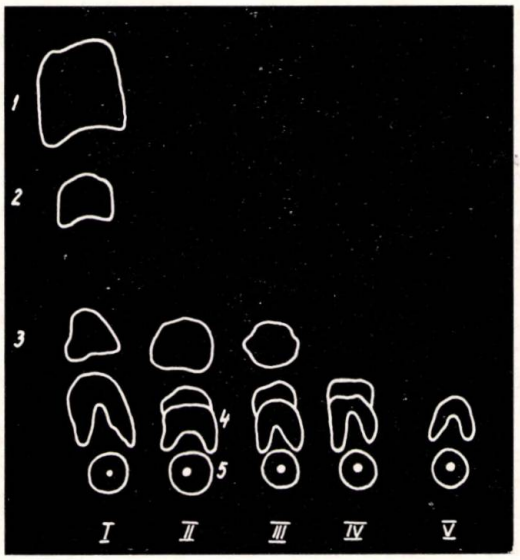


Fig. 1. *I* — Proba din masa de reacție la 170°C; *II* — la 203°C; *III* — la 210°C (atingerea temperaturii de regim;) *IV* — după 1 oră de menținere la regim; *V* — triantrimida înainte de filtrare.

1 — 1,4-diaminoantrachinona; *2* — 1-amino-4-oxiantrachinona; *3* — 1-clorantrachinona; *4* — impuritate; *5* — triantrimida.

deosebit ca nuanță de etalon. Este posibil ca la temperatură joasă să se formeze întîi un produs parțial condensat corespunzător unei diantrimide. De altfel, nuanța colorantului — cafeniu-deschis cu tentă violacee — este asemănătoare cu aceea a unui colorant care s-a sintetizat din 4-amino-1,1′-diantrimida corespunzătoare preparată în acest scop;

— după 15 ore de reacție la 170°C antrimida obținută a dus la un colorant cu o nuanță mai apropiată de a etalonului, însă mai albăstruie.

Pe cromatograma din figura 1 se pot identifica produsele care apar pe parcursul unei operații de antrimidizare, în cazul nerespectării condițiilor impuse.

Se observă, că în timpul reacției, ceea ce a corespuns practic temperaturii de 170°C, coexistă în masă materiile prime cu impuritățile respective, precum și o cantitate mică de triantrimidă. Pe măsura progresării reacției, cantitatea de triantrimidă se mărește, materiile prime dispar, în final pe cromatogramă rămînînd doar pata corespunzătoare triantrimidei la start.

Pentru obținerea unei antrimide pure, respectiv pentru îndepărtarea exceselor de reactivanți și a produselor secundare care eventual se formează în timpul reacției, este necesară filtrarea la cald a masei de reacție (aproximativ 130—135°C; în nitrobenzen fierbinte 1,1′,4′,1′′-triantrimida este practic insolubilă) și spălarea turtei cu nitrobenzen fierbinte. Reziduul obținut prin distilarea filtratului nitrobenzenic conține toate impuritățile, așa cum s-a determinat cromatografic.

Triantrimidele nepurificate care au fost prelucrate prin distilarea în Venuleth a masei de reacție de la antrimidizare, au dat coloranți cu nuanțe mai murdare și în orice caz mai galbene decît etalonul.

Carbazolarea, operație principală în sinteza colorantului Brun de cadă BR, a influențat de asemenea

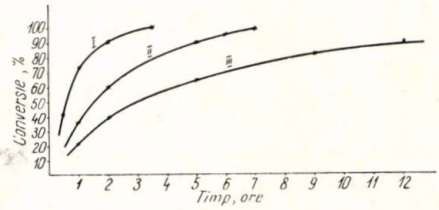


Diagrama 1. Raport molar Na_2CO_3/1 aminoantrachinona.

I — 1,08/1; *II* — 0,98/1; *III* — 0,55/1.

nuanța colorantului prin natura solventului utilizat, prin temperatura la care s-a realizat reacția, așa cum ilustrează tabela 3.

Dacă ciclizarea se execută în piridină cu P_f = 115°C.40 moli/mol triantrimidă (temperatura mediului de reacție 120—122°C), se obțin coloranți cu nuanța cea mai roșcată și mai vie (față de etalonul roșcat). Micșorînd cantitatea de solvent față de antrimidă pînă la un minim de 16 moli/mol (temperatura mediului de reacție maximum 135°C), se obțin coloranți cu nuanțe mai albăstrui, însă totuși mai roșcate decît etalonul albăstrui. O durată mai mare de încălzire provoacă murdărirea nuanței.

Dacă s-au utilizat ca solvent baze picolinice cu P_f = 143,5°C (temperatura mediului de reacție 135°C) nuanțele coloranților obținute sînt mai albăstrui, mai apropiate de etalonul albăstrui.

Folosind ca solvent *NN′*-dimetilanilina cu P_f = 193°C (temperatura mediului de reacție fiind menținută la 135°C) s-au obținut coloranți cu nuanță mult mai albăstruie decît etalonul albăstrui.

Concluzii la fel de utile s-au desprins și în cursul sintezei altor coloranți antrachinon-carbazolici, cum sînt colorantul Galben de cadă 3R(C.I. 70 805) și Olive de cadă R. (C.I. 69 005).

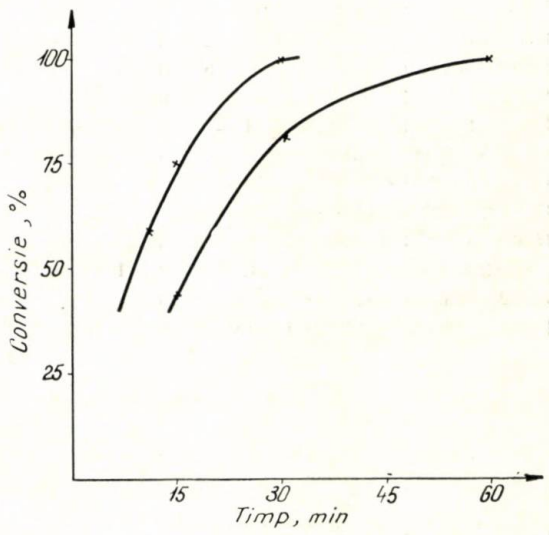


Diagrama 2:

I — carbazolare la 200°C. *II* — carbazolare la 165°C.

Pentru primul dintre aceştia, realizînd sinteza 1,1′, 5′1′′-triantrimidei — în condiţiile cunoscute, s-au constatat, cu ajutorul metodelor de control stabilite, următoarele:

— la un exces mai mic de 9% 1,5-diclorantrachinonă faţă de stoichiometric, reacţia nu este completă, determinîndu-se cromatografic sau prin diazotare existenţa l-aminoantrachinonei nereacţionate;

— cantitatea de carbonat de sodiu necesară desăvîrşirii reacţiei în timp scurt, 3—4 ore, corespunde raportului molar 1,08/1 carbonat de sodiu/1-aminoantrachinonă. Pentru un raport 0,55/1 condensarea nu are loc complet nici la durate foarte mari, iar pentru raportul 0,98/1 sînt necesare 7—8 ore pentru terminarea condensării. Diagrama 1 ilustrează aceste date.

Pe cromatograma unei probe din masa de reacţie se observă dispariţia 1-aminoantrachinonei — spot portocaliu cu $R_f = 0{,}66$ —, pe măsura avansării condensării, şi formarea triantrimidei care rămîne la start, avînd o culoare violet-închis. 1,5-diclorantrachinona cu $R_f = 0{,}18$ este mai uşor vizibilă în lumina U.V. Durata eluării este o jumătate de oră. Observaţiile cromatografice au corespuns şi rezultatelor obţinute prin metoda diazotării: — o probă din masa de reacţie dizolvată în acid sulfuric concentrat se diazotează la 20°C în mediu de acid acetic cu nitrit de sodiu $n/5$. Dispariţia aminei diazotabile indică sfîrşitul reacţiei.

Ambele metode, sensibile şi destul de rapide, au permis un control riguros al reacţiei, triantrimida

Tabela 3*

Nr. op.	1,1′,4′,1′′ – Triantrimida, moli	Solventul						T,°C	Observaţii	Nuanţa colorantului
		piridina		picolina		N,N'-dimetil-anilina				
		P_f, moli		P_f, moli		P_f, moli				
1	1	115	40	—	—	—	—	120—122	Masa de reacţie perfect fluidă	Nuanţă mai roşcată şi mai vie decît etalonul roşcat
2	1	115	30	—	—	—	—	124	Masa de reacţie perfect fluidă	Nuanţă mai roşcată şi mai vie decît etalonul
3	1	115	20	—	—	—	—	127—128	Masa de reacţie îngroşată însă perfect agitabilă	Nuanţă roşcată
4	1	115	12	—	—	—	—	—	Masa s-a blocat	
			16	—	—	—	—	135—140	Masa este groasă, dar agitabilă	Nuanţa asemănătoare cu etalonul albăstrui ceva mai roşcat şi mai murdar
5**	1	115	40	—	—	—	—	120—122	—	Asemănătoare cu 4
6	1	115—145	40	—	—	—	—	135	Masa de reacţie îngroşată, dar agitabilă	Mai albăstruie decît 1
7	1	—	—	143,5	33	—	—	135	Masa de reacţie se blochează	Apropiată de etalonul albăstrui, ceva mai roşcată
8	1	—	—	143,5	49	—	—	135	Masa de reacţie se blochează	Apropiată de etalonul albastrui, ceva mai roşcată
9	1	—	—	143,5	33	—	—	135—140	—	Apropiată de etalonul albăstrui, ceva mai roşcată
10	1	115	5,6	—	—	—	—	135	S-a utilizat un amestec de piridină şi triclorbenzen. Masa de reacţie s-a blocat	Nuanţă complet deosebită de a etalonului
11	1	—	—	—	—	193	26	135	Masa de reacţie îngroşată, dar agitabilă	Nuanţă deosebită şi mai albăstruie decît etalonul albăstrui

* Menţionăm că aprecierile asupra nuanţei s-au făcut în comparaţie cu două etaloane, unul avînd o nuanţă mai albăstruie, celălalt una mai roşiatică.
** Durata reacţiei a fost de 10 ore, faţă de 5 ore cît a durat la celelalte încercări cuprinse în tabelă.

obținută cu randament de circa 92% fiind corespunzătoare calitativ (concentrație 88—91%).

Pentru faza de ciclizare a triantrimidei, carbazolarea, realizată în topitură $AlCl_3$ — NaCl, s-a stabilit o metodă de control cromatografică în strat subțire, care permite decelarea triantrimidei, respectiv a carbazolului, pe parcursul operației.

Ca substrat s-a utilizat Al_2O_3 — Brockmann, iar ca eluent toluenul. Observațiile făcute în acest mod, confirmate de probe coloristice asupra coloranților finali respectivi, au stabilit că procesul de carbazolare începe la temperatură relativ coborîtă, ~ 120°C — și că pînă la atingerea temperaturii optime de regim 200°C — reacția are loc cu o conversie de circa 50%. După menținere timp de un sfert de oră la 200°C, conversia este de aproximativ 80%. După o jumătate de oră procesul de carbazolare este terminat.

Carbazolarea realizată la altă temperatură de regim, 165°C, are ca rezultat un colorant mai puțin strălucitor decît în celălalt caz, durata necesară obținerii carbazolului fiind de o oră. Diagrama 2 reprezintă conversia în ambele condiții de temperatură.

Stabilirea unor metode sensibile de control analitic pe fazele procesului s-a impus și la sinteza colorantului Olive de cadă R, îndeosebi pentru verificarea condensării antrimidice, a reacției de nitrare ca și la faza de acilare a aminoderivatului.

Și în acest scop s-a utilizat cu bune rezultate tehnica cromatografiei pe hîrtie și în strat subțire. Ca substrat s-a folosit hîrtia Whatman nr. 1 sau 4, oxidul de aluminiu Brockman, oxidul de aluminiu Merck-neutral, silicagel, adică absorbanți obișnuiți în cromatografia pe coloana care s-au aplicat pe plăci de cromatografiere fie în stare uscată, fie ca pastă apoasă. Eluarea cromatogramelor s-a făcut ascendent, plăcile fiind dispuse în plan înclinat.

La faza de antrimidizare, la care 1,1′-diantrimida se formează prin reacția molf/mol dintre 1-clorantrachinonă și 1-aminoantrachinonă, produsul final poate fi însoțit în afară de excesul de 1-clorantrachinonă și de 1-aminoantrachinonă, în cazul unei reacții incomplete. De asemenea, ar putea fi prezentă și 2-aminoantrachinona (care întovărășește de obicei 1-aminoantrachinona) sau 1,2′-diantrimida, ca rezultat al condensării acesteia cu 1-clorantrachinona în condițiile reacției, la un exces mai mare de clorderivat și după un timp mai lung de încălzire.

Separarea componenților reacției s-a putut realiza prin ambele tehnici de cromatografiere, rezultatele cele mai bune obținîndu-se pe hîrtie Whatman, în condițiile descrise pentru analiza celorlalte antrimide. În acest caz, R_f-urile obținute și aspectul spoturilor au fost cele redate în tabela 4.

Durata eluării pentru obținerea unei separări satisfăcătoare este de circa o oră. Aplicînd acest control cromatografic s-a putut stabili că, în condiții de reacție corecte și la agitare foarte bună, 1-aminoantrachinona dispare din mediul de reacție după aproximativ o oră de menținere la temperatura de regim, iar după aproximativ $2^1/_2$ ore dispar și urmele de 2-aminoantrachinonă, care eventual au însoțit-o. Cunoașterea exactă a componentelor mediului de reacție a impus, de la caz la caz, luarea unor măsuri de ordin tehnologic, care să ducă la obținerea unui produs pur.

La faza de nitrare a 1,1′-diantrimidei există cele mai numeroase posibilități de obținere a unui produs final neunitar, datorită formării — în anumite condiții-a mono-și polinitrodiantrimidei, pe lîngă produsul principal 4,4′-dinitro-1,1′-diantrimida, precum și rămînerii în mediul de reacție a diantrimidei nenitrate.

Este de presupus că produsele nitrate apar la faza următoare ca aminoderivați, existînd în continuare posibilitatea acilării lor, așa încît verificarea analitică a procesului de nitrare se impune cu necesitate. Deoarece la faza de nitrare nu s-au obținut separări satisfăcătoare utilizînd cromatografia pe hîrtie s-a încercat cromatografia pe strat subțire cu bune rezultate.

S-au realizat unele încercări utilizînd ca suport alumina G Merck și ca eluent toluenul (3), precum și un procedeu mai comod la care s-au folosit adsorbenți uzuali, fără liant, cum sînt oxidul de aluminiu Brockman sau oxidul de aluminiu neutral; acesta din urmă însă, după aplicarea pe placă se eluează cu apă distilată, se usucă la aer circa 2 ore, apoi 1/2 oră la 105°C. În acest mod s-a obținut aceeași selectivitate ca a oxidului de aluminiu Brockman sau ca a oxidului de aluminiu G-Merck. Astfel s-au obținut rezultate foarte bune la separarea unui amestec de 1,1′-diantrimidă, mono-nitro-antrimidă, 4,4′-dinitro-1,1′-diantrimida, după eluarea timp de 15—20 min cu toluen a unei plăci avînd ca suport Al_2O_3 pentru cromatografie, activ neutral (Merck) preparat în modul arătat.

S-a supus cromatografierii o soluție de nitroderivat 0,1% în piridină.

Rezultatele se arată în tabela 5.

Tabela 4

Produsul	R_f		Culoarea spotului	
	hîrtie Whatman neimpregnată	hîrtie Whatman impregnată	invizibil	în U.V.
1-aminoantrachinona	0,82	0,66	portocaliu	portocaliu
1-clorantrachinona	—	0,21	galben	brun
2-aminoantrachinona	0,82	0,89	galben	galben
1,1′-diantrimida	0	0	vișiniu	—

Tabela 5

Produsul	R_f	Culoarea spotului
4,4′-dinitro-1,1′-diantrimida	0,14—0,18	portocalie
4-nitro-1,1′-diantrimida	0,34—0,4	roz
1,1′-diantrimida	0,45—0,5	roz-albăstrui

Constatările făcute la reacția de nitrare cu ajutorul metodei cromatografice au fost utilizate pentru a conduce procesul spre obținerea unui randament maxim în produsul principal, 4,4′-dinitro-1,1′-diantrimida, acționînd asupra raportului molar acid

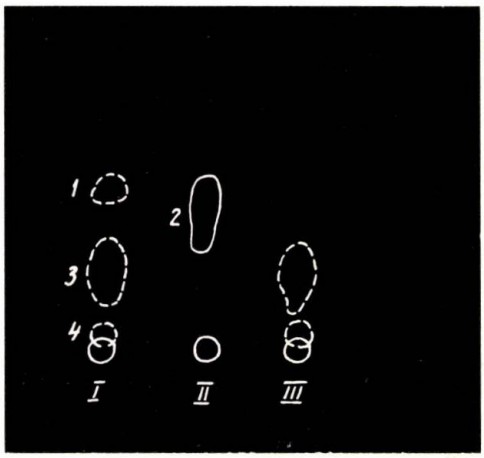


Fig. 2. *I* şi *III* — diaminodiantrimide (din antrimide incomplet nitrate). *II* — dibenzoil-diantrimida

1 — 1,1'-diantrimida; *2* — 4,4-dibenzoil — 1,1'-diantrimida; *3* — 4-amino-1,1'-diantrimida; *4* — 4,4'-diamino — 1,1'-diantrimida.

boric/diantrimidă, a excesului de HNO_3 sau asupra concentraţiei HNO_3 şi a temperaturii de lucru.

Pentru analiza cromatografică a aminoderivatului obţinut la faza de reducere s-a utilizat ca suport silicagelul, iar ca eluent toluenul, în acest mod realizîndu-se uşor separarea urmelor de 4,4′-dinitro-1,1′-diantrimida ($R_f = 0{,}19$) în 4,4′-diamino-1,1′-diantrimida.

Pentru faza următoare, acilarea, s-a realizat foarte bine separarea din amestec a 4,4′-diamino-1,1′-diantrimidei de 4,4′-dibenzoilderivat, utilizîndu-se ca eluent *o*-diclorbenzenul ($P_f = 170-175°C$) în locul toluenului, în condiţiile arătate pentru cromatografierea nitromasei. În acest caz diaminoderivatul este deplasat foarte puţin de la start ca o pată de culoare albastră-închis, în timp ce al doilea component este deplasat mult ca o pată de culoare cenuşiu-violetă.

Prin utilizarea ca adsorbant a silicagelului, de asemenea s-a putut face separarea diaminodiantrimidei de dibenzoildiantrimidă. Eluentul folosit a fost tot *o*-diclorbenzenul. Cu adsorbantul citat s-a putut separa şi identifica şi 4-aminodiantrimida sub forma unei pete albastre cu un R_f mai mare decît al diaminei (fig. 2, tabela 6).

Tabela 6

Produsul	R_f	Culoarea spotului
1,1′-diantrimidă	0,242	roşu-albăstrui
4,4′-dibenzoil-1,1′-diantrimida	0,229	cenuşiu-violet
4-amino-1,1,-diantrimida	0,140	albastru-deschis
4,4′-diamino-1,1′-diantrimida	0,025	albastru-închis

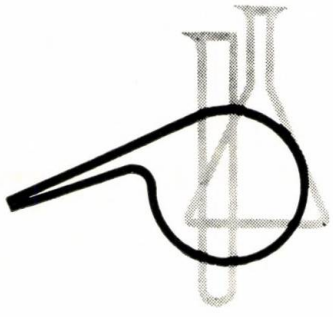
Utilizînd monoclorbenzen în loc de ortodiclorbenzen s-a obţinut o separare mai puţin reuşită.

Pentru decelarea 4,4′-diaminodiantrimidei în dibenzoid derivat printr-o metodă mai simplă s-a realizat cromatografierea ascendentă pe hîrtie Whatman nr. 1 a unor probe dizolvate în acid azotic 50% prin eluare cu acid azotic soluţie 30%. S-a constatat la start prezenţa unui spot brun corespunzător dibenzoil-derivatului, diamina deplasîndu-se sub forma unui spot galben intens cu $R_f = 0{,}85$.

Metodele cromatografice stabilite au dus la modificări importante în sinteza produselor amintite, astfel încît s-au obţinut final coloranţi cu nuanţele şi rezistenţele corespunzătoare.

Bibliografie

1. Brodman, F., Stuleanu, C., Iacob, B. şi Paul, V. În Rev. Chim., **14**, nr. 4, apr. 1963, p. 222–223.
2. Matrka, M. şi Navratil, F. În: Chem Prûmysl., nr. 4, 1958, p. 188–190.
3. Iohan, F., Zaharia, M. şi Bratu, E. Comunicare ţinută la Simpozionul de chimie analitică, Bucureşti, febr. 1964.



E. Welther, I. Ghejan, C. Niculescu, G. Kalmuţchi, E. Vasilache, D. Hilohi şi I. Zîrnă*

STUDIUL MODIFICĂRILOR DE FAZĂ ALE ALUMINEI SURVENITE LA INTRODUCEREA IONULUI NO_3^- ÎN OXID DE ALUMINIU

Nota II. Influenţa azotatului de aluminiu şi a azotatului de amoniu

Studiindu-se rolul peptizant al ionului NO_3^- asupra aluminelor hidratate, s-a constatat că adăugarea acestuia sub formă de acid azotic determină, pe de o parte, apariţia, la suprafaţa granulelor de alumină, a azotatului de aluminiu, iar pe de altă parte are loc modificarea compoziţiei structurale, însoţită de apariţia unei faze intermediare, de natură pseudoböhmitică, care în timpul activării termice se transformă în γ-alumină de joasă temperatură [1].

Formarea pseudoböhmitului, fază mai compactă, adesea cu aspect sticlos, determină scăderea volumului de pori şi a suprafeţei specifice a aluminei activate la 600°C: rezultă, deci, că folosirea unor cantităţi mari de acid azotic ca peptizant are efecte nedorite în ceea ce priveşte textura finală a aluminei active. Din acest motiv a fost studiată posibilitatea folosirii altor agenţi peptizanţi, care conţin în formula lor chimică ionul NO_3^-. S-a căutat ca prin natura lor chimică aceşti agenţi să nu afecteze compoziţia de fază a suportului; de asemenea, ca folosirea lor să nu impună probleme tehnologice suplimentare faţă de tehnologia uzuală de preparare a aluminei. În plus, s-a urmărit ca prin tratarea aluminei necalcinate cu aceste substanţe să nu se introducă acei cationi care ar constitui surse de dezactivare pentru suportul sau catalizatorul finit preparat din acest suport, otrăvindu-l.

Dintre variantele posibile, folosirea azotaţilor de aluminiu sau de amoniu a prezentat avantajele maxime: într-adevăr, la descompunerea termică a azotatului de aluminiu se formează mai întîi bayerit, care ulterior se descompune în böhmit şi γ-alumină: pe de altă parte, în timpul activării, azotatul de amoniu se descompune cu formarea unor produse volatile care se îndepărtează integral din alumina la tratarea căreia a fost folosit. Ambele săruri sînt uşor solubile în apă, ceea ce uşurează introducerea lor în pasta de alumină: în plus, ele sînt prezente în aproape toate procedeele de preparare a suportului de alumină activă, deci folosirea lor nu ar solicita o tehnologie specială de fabricare.

Probele analizate au fost preparate prin impregnarea unei alumine hidratate cu cantităţi variabile de azotat de aluminiu, respectiv de amoniu: pentru impregnare s-au folosit soluţii concentrate ale sărurilor respective, iar umiditatea a fost corectată astfel ca după omogenizare să se obţină o pastă suficient de plastică. Extruderea s-a făcut printr-o duză cu diametrul de 1,5 mm. Bastonaşele de alumină au fost uscate timp de 24 ore la temperatura camerei, apoi au fost calcinate timp de 3 ore la 600°C, creşterea temperaturii efectuîndu-se după un regim termic anumit.

S-au preparat probe cu un conţinut de 8, 12, 20 şi 30% $Al(NO_3)_3.9H_2O$, respectiv cu 4, 6, 10 şi 15% NH_4NO_3. Concentraţiile de 8—30% azotat de aluminiu echivalează cu azotatul ce s-ar forma la tratarea aluminei hidratate cu 4, 6, 10, respectiv 15% acid azotic, admiţînd că acesta ar reacţiona integral.

Determinările termodiferenţiale au fost efectuate folosindu-se ca etalon o alumină calcinată timp de 9 ore la 1 000°C: spectrul de difracţie cu raze X indică pentru aceasta structura α-aluminei (corindonului). Viteza de încălzire a ansamblului probă-etalon a fost de 10 ± 0,1°C/min.

Analiza termogravimetrică a fost efectuată la o viteză de încălzire a probei de 2,5 ± 0,1°C/min, folosindu-se în analiză 0,2—0,3 g substanţă fin mojarată.

În determinările roentgenografice ale probelor (metoda Debye Scherrer) a fost folosită o anticatodă de cupru (radiaţia K_{a-Cu} = 1,541 Å), timpul de expunere variind între 7 şi 9 ore, pentru un fascicul de raze cu diametrul de 0,8 mm şi pentru probe cu diametrul de 0,5—0,7 mm obţinute prin legarea cu balsam de Canada.

Determinarea suprafeţei specifice a probelor a fost efectuată prin adsorbţie de azot [2, 3], iar volumul porilor — prin metoda heliu-mercur descrisă de Schumb şi Rittner [4].

Rezistenţa mecanică a fost determinată conform metodei descrise în Ullman's Encyklopädie [5].

1. Alumine tratate cu azotat de aluminiu

Analiza termodiferenţială a aluminei netratate (fig. 1) indică trei zone endotermice distincte, caracteristice degajării umidităţii libere (110—150°C), descompunerii bayeritului la böhmit (240—300°C) şi tranziţiei de la pseudoböhmit şi böhmit la γ-alumină (420—520°C): rezultă deci că alumina tratată, folosită la prepararea probelor, constă într-un amestec de bayerit, pseudoböhmit şi böhmit.

Azotatul de aluminiu hidratat $(NO_3)_3Al.9H_2O$ prezintă curba termodiferenţială indicată în figura 2, caracterizată printr-un prim efect endotermic caracteristic descompunerii nonahidratului la octohidrat (80°C), apoi un al doilea efect endotermic, foarte puternic, cumulînd deshidratarea octohidratului la azotat anhidru şi descompunerea termică a acestuia la bayerit (100—160°C). La 240°C, bayeritul format începe să se descompună în böhmit.

Curbele termodiferenţiale ale aluminelor necalcinate, tratate cu azotat de aluminiu, întrunesc efectele endotermice ale descompunerii trihidratului aluminei cu cele ale descompunerii termice a azotatului de aluminiu. Atît umărul endoterm de la 80°C,

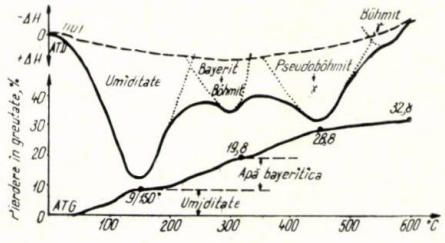


Fig. 1. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei netratate cu azotat de aluminiu.

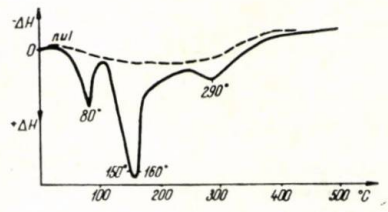


Fig. 2. Curba termodiferenţială a azotatului de aluminiu.

* Lucrare prezentată la Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice a Institutului de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului, Ploieşti, 22—23 iunie 1966

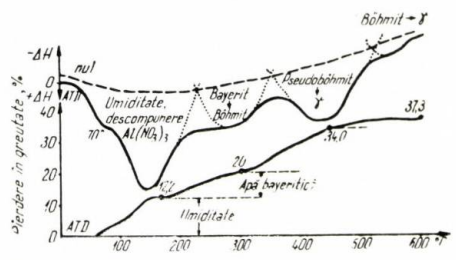


Fig. 3. Curba termodifreenţială şi termogravimetrică a aluminei tratate cu 4% azotat de aluminiu.

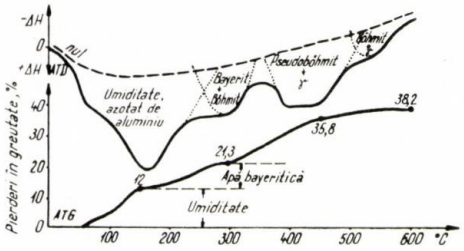


Fig. 4. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei tratate cu 12% azotat de aluminiu.

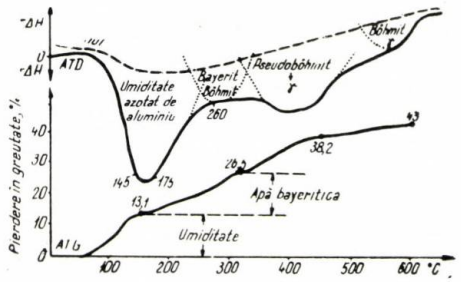


Fig. 5. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei tratate cu 20% azotat de aluminiu.

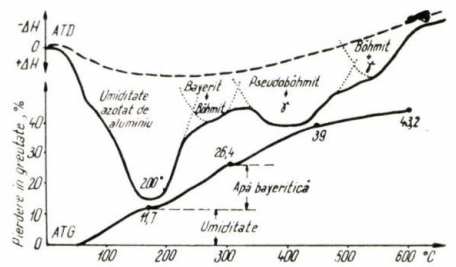


Fig. 6. Curba termodiferenţială şi termogravimetrică a aluminei tratate cu 30% azotat de aluminiu.

cît şi picul care cumulează endotermele tipice pentru degajarea de apă şi descompunerea azotatului de aluminiu (100—170°C) devin mai ample o dată cu creşterea cantităţii de azotat folosit pentru tratarea aluminei. Pentru condiţiile de analiză indicate, temperatura finală a descompunerii creşte de la 175 la 200°C; această deplasare poate fi atribuită unei viteze mai mici de descompunere a azotatului de aluminiu faţă de viteza de încălzire a ansamblului probă-etalon (10°C/min).

Începînd de la 240—250°C şi culminînd în jurul temperaturii de 300°C, curba termodiferenţială a aluminelor tratate cu azotat de aluminiu prezintă un alt efect ondotermic, mai puţin amplu, sub forma unei inflexiuni caracterizînd tranziţia de la bayerit la böhmit. Aşa cum s-a arătat [1], la descompunerea azotatului de aluminiu se formează bayerit: în consecinţă, amplitudinea efectului termic de la 300°C ar trebui să crească pe măsura adăugării de cantităţi mai mari de azotat. Cum însă paralel cu această creştere se măreşte şi amplitudinea efectului endotermic de la 100 la 170°C, la concentraţii mai mari de azotat de aluminiu picul endotermic de la 170°C disimulează efectul termic al descompunerii bayeritului (fig. 5, 6).

După ce reacţia de descompunere a bayeritului a luat sfîrşit, curba termodiferenţială a aluminelor tratate cu azotat de aluminiu prezintă un alt efect endotermic, distribuit într-un interval mai larg de temperatură (345—450°C), caracteristic descompunerii pseudoböhmitului la γ-alumină de joasă temperatură. Această fază apare şi în structura aluminei netratate (fig. 1) şi se menţine şi după introducerea azotatului de aluminiu. În fine, la 510—540°C, o ultimă inflexiune a curbei termodiferenţiale indică descompunerea böhmitului la γ-alumină.

În figura 7 se indică curbele termodiferenţiale ale aceloraşi probe, după calcinarea lor timp de 3 ore la 200°C. Prin acest tratament, din probe a fost eliminată umiditatea liberă, iar azotatul de aluminiu introdus în alumina hidratată a fost transformat în cea mai mare parte în bayerit: în consecinţă, este eliminat efectul puternic endotermic de la 100—170°C, care disimula tranziţia bayeritului în böhmit. Se constată un paralelism între creşterea cantităţii de azotat de aluminiu folosit la obţinerea pastei de alumină şi amplitudinea efectului termic de la 240—300°C, caracteristic descompunerii bayeritului; totodată, apar evidente zonele termice de descompunere ale pseudoböhmitului şi böhmitului existente în probele supuse analizei.

Curbele termogravimetrice ale aluminelor tratate cu azotat de aluminiu sînt prezentate în figurile 1, 3—6. Din examinarea lor se constată prezenţa a trei paliere care delimitează pierderea în greutate în trei zone termice bine individualizate, şi anume de la 20 la 150—170°C — degajarea umidităţii libere a probelor; între 150—170 şi 300—310°C — descompunerea bayeritului şi, în fine, între 300—310°C şi 600°C, pierderea de apă caracteristică descompunerii pseudoböhmitului şi böhmitului. Alura curbei termogravimetrice în acest ultim interval termic nu permite să se delimiteze în mod cert temperatura la care începează descompunerea pseudoböhmitului la γ-alumină de joasă temperatură. De asemenea, cum şi la 600°C pierderea în greutate a aluminei, deşi mult atenuată, continuă totuşi, se deduce că timpul de staţionare a probei la temperatura de 500—600°C în cursul analizei termogravimetrice este insuficient pentru a asigura o transformare completă a böhmitului la γ-alumină; de altfel, chiar aceasta mai conţine mici cantităţi de apă de structură.

Deşi cantitatea de azotat de aluminiu folosit la tratarea aluminelor creşte de la 8 la 30% (tabela 1), totuşi pierderea în greutate a probelor în intervalul 20—150/170°C nu suferă variaţii sensibile, practic ea situîndu-se între 11,7 şi 13%. Aceasta ar putea fi explicată dacă se ţine cont că la descompunerea termică a azotatului de aluminiu are loc formarea unui oxid de aluminiu trihidratat, deci că, paralel cu degajarea de

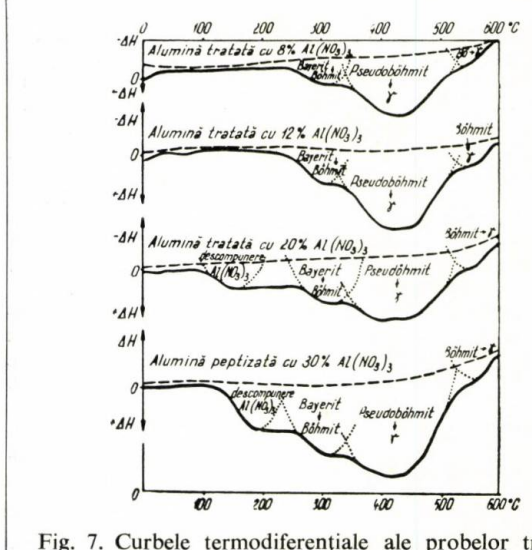


Fig. 7. Curbele termodiferenţiale ale probelor tratate cu azotat de aluminiu şi calcinate la 200°C.

NO_2, o parte tot mai mare din apa conținută de azotat începe să fie legată structural; în acest fel se creează o compensare gravimetrică care face ca pierderea în greutate a probelor pînă la 150—170°C, indiferent de cantitatea de azotat folosită la tratarea aluminei, să fie aproximativ constantă.

Pierderea în greutate a probelor între 150—170 și 310°C caracterizează trecerea bayeritului în böhmit. Creșterea sensibilă a cantității de apă de structură degajată în acest interval, deci descompunerea unei cantități tot mai mari de bayerit, întărește constatarea că prin descompunerea termică a azotatului de aluminiu are loc formarea, în fază incipientă, a acestei modificații a trihidratului. De altfel, în tabela 1, se prezintă conținutul de bayerit în probă, calculat conform pierderii în greutate în acest interval termic; se observă că, paralel cu creșterea cantității de azotat folosit la tratarea aluminei de la 8 la 30%, conținutul în bayerit al probei crește proporțional de la 33,7 la 62,3%.

Tabela 1

PIERDEREA ÎN GREUTATE, LA DIFERITE TEMPERATURI, A ALUMINELOR TRATATE CU $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Nr. crt.	Conținut de azotat de aluminiu, %	Pierdere în greutate, %, între temperaturile				Bayerit, % *
		20° 150/170°C	150/170 300/310°C	300/310 450°C	450 600°C	
1	0	10,9	8,9	9,0	4,0	38,2
2	8	12,2	7,8	14,0	3,3	33,7
3	12	12,0	9,3	14,3	2,4	48,4
4	20	13,4	13,4	11,7	4,8	58,0
5	30	11,7	14,7	12,6	4,2	62,3

* Calculat conform degajării de apă între 150 — 170 și 300 — 310°C.

Peste 310°C, curba termogravimetrică indică pierderea apei de constituție a pseudoböhmitului și böhmitului. Această pierdere însumează, pe de o parte, apa de constituție a böhmitului și pseudoböhmitului existent în probă, iar pe de altă parte apa monohidratului format prin descompunerea bayeritului. Cum prin descompunerea termică a cantităților tot mai mari de azotat de aluminiu folosite la tratarea aluminelor conținutul de bayerit al acestora crește, cantitatea de böhmit din probe scade, deci teoretic ar trebui ca și pierderea în greutate între 310 și 600°C să scadă. Pe de altă parte, tranziția bayeritului în böhmit și a acestuia în γ-alumină este însoțită de degajarea a trei molecule de apă:

$$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow[-2H_2O]{240^\circ} Al_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{520^\circ C} \gamma\text{—}Al_2O_3$$

β-trihidrat (bayerit) — β-monohidrat (böhmit) — γ-alumină

$$Al_2O_3 \cdot 2H_2O\text{—}Al_2O_3 \cdot 1{,}6\ H_2O \xrightarrow{350-510^\circ C}$$

pseudoböhmit

deci creșterea cantității de bayerit determină creșterea pierderii în greutate a probei în același interval termic. Cum ambele efecte se compensează, pierderea în greutate a probelor conținînd 8—30% azotat de aluminiu prin încălzire între 310 și 600°C este practic constantă, variind între 16,3 și 17%. Se menționează că la tratarea cu acid azotic a aluminelor, paralel cu introducerea unor cantități crescătoare de ioni NO_3^-, cantitatea de apă de structură degajată în același interval termic (310—600°C) crește sensibil; pe baza acestei constatări, confirmată de altfel și de alte metode de analiză, s-a ajuns la concluzia că tratarea cu acid azotic afectează compoziția de fază a aluminelor, în sensul formării unor cantități tot mai mari de pseudoböhmit [1].

Conținutul și repartiția termică a apei de structură din aluminele tratate cu azotat de aluminiu nu indică o altă modificare a raportului dintre fazele trihidrat — monohidrat, în afara creșterii normale a cantității de bayerit în contul descompunerii azotatului de aluminiu; cu alte cuvinte, spre deosebire de tratarea cu acid azotic, tratarea cu azotat de aluminiu nu afectează esențial compoziția de fază a aluminei hidratate.

Datorită interferării domeniilor de descompunere termică a pseudoböhmitului și böhmitului, precum și faptului că conținutul de apă de structură al pseudoböhmitului variază între 1,7 și 2 moli H_2O: 1 mol Al_2O_3, datele termogravimetrice nu permit calculul raportului dintre böhmit și pseudoböhmit. Unele încercări de evaluare indică pentru pseudoböhmit un grad de hidratare care variază între 1,6 și 1,8 moli H_2O/mol Al_2O_3, deci destul de apropiat de indicațiile lui Tertian și Papeé [6] și ale lui I. V. Nicolescu [7].

Creșterea cantității de bayerit și scăderea conținutului de böhmit, paralel cu tratarea cu cantități crescătoare de azotat de aluminiu și cu descompunerea termică a acestuia, sînt vizibile și în spectrele de difracție ale razelor X. Probele obținute prin tratarea cu azotat de aluminiu și uscare la temperatura camerei prezintă în roentgenograme atît liniile de difracție, foarte slabe, ale bayeritului, cît și liniile mai intense ale böhmitului. Evident, cum azotatul de aluminiu există în probe ca atare, raportul dintre intensitățile liniilor de böhmit și de bayerit

Tabela 2

DATE DE DIFRACȚIE PENTRU ALUMINELE TRATATE CU AZOTAT DE ALUMINIU

Etaloane ASTM				Alumine uscate la temperatura camerei								Alumine calcinate la 160°C timp de 4 ore							
				conținutul în azotat de aluminiu:								conținutul în azotat de aluminiu:							
Bayerit		Böhmit		8%		18%		20%		30%		8%		12%		20%		30%	
dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I	dA	I
—	—	6,11	100	5,845	fifd	5,983	fifd	6,190	fifd	6,190	fifd	5,736	fifd	5,998	fifd	6,138	fifd	6,015	fifd
4,720	100	—	—	4,632	fs	4,632	fs	4,717	fs	4,872	fs	4,727	sfs	4,702	sfs	4,720	s	4,700	si
4,36	70	—	—	4,228	fs	4,208	fs	4,238	fs	4,198	fs	4,353	fs	4,356	fs	4,361	s	4,368	si
3,19	25	3,16	65	3,190	ifid	3,168	ifid	3,179	ifid	3,174	ifid	3,171	ifid	3,169	ifid	3,189	ifid	3,169	ifid
—	—	2,346	53	2,343	ifid	2,340	ifid	2,303	ifid	2,346	ifid	2,361	ifid	2,315	ifid	2,350	ifid	2,359	ifid
2,21	65	—	—	2,206	fs	2,236	fs	2,218	fs	2,200	fs	2,231	fs	2,237	s	2,238	s	2,240	si
—	—	1,860	32	1,854	ifid	1,854	ifid	1,854	fid	1,854	ifid	1,857	ifid	1,850	ifid	1,858	ifid	1,860	ifid
—	—	1,850	27																
1,71	25	—	—																
—	—	1,66	13	1,651	fsd	—	—	1,649	fsd	1,645	fsd	1,655	fsd	1,657	fsd	1,668	fsd	1,651	fsd
1,59	4	1,527	6									1,580	fs						
1,45	8	1,453	16	1,441	id	1,438	id	1,435	id	1,434	id	1,439	id	1,437	id	1,438	id	1,426	id
—	—	1,434	9																
—	—	1,396	2							1,396	fsd	1,411	fsd	1,414	fsd	1,402	fsd	1,405	fsd
—	—	1,383	6																
—	—	1,312	15	1,314	sid	1,314	sid	1,314	sid	1,309	sid	1,316	sid	1,311	sid	1,316	sid	1,318	sid
—	—	1,178	3																
—	—	1,133	5	1,131	sd	1,130	sd	1,133	sd	1,131	sd	1,135	sid	1,132	sid	1,140	sid	1,138	sid

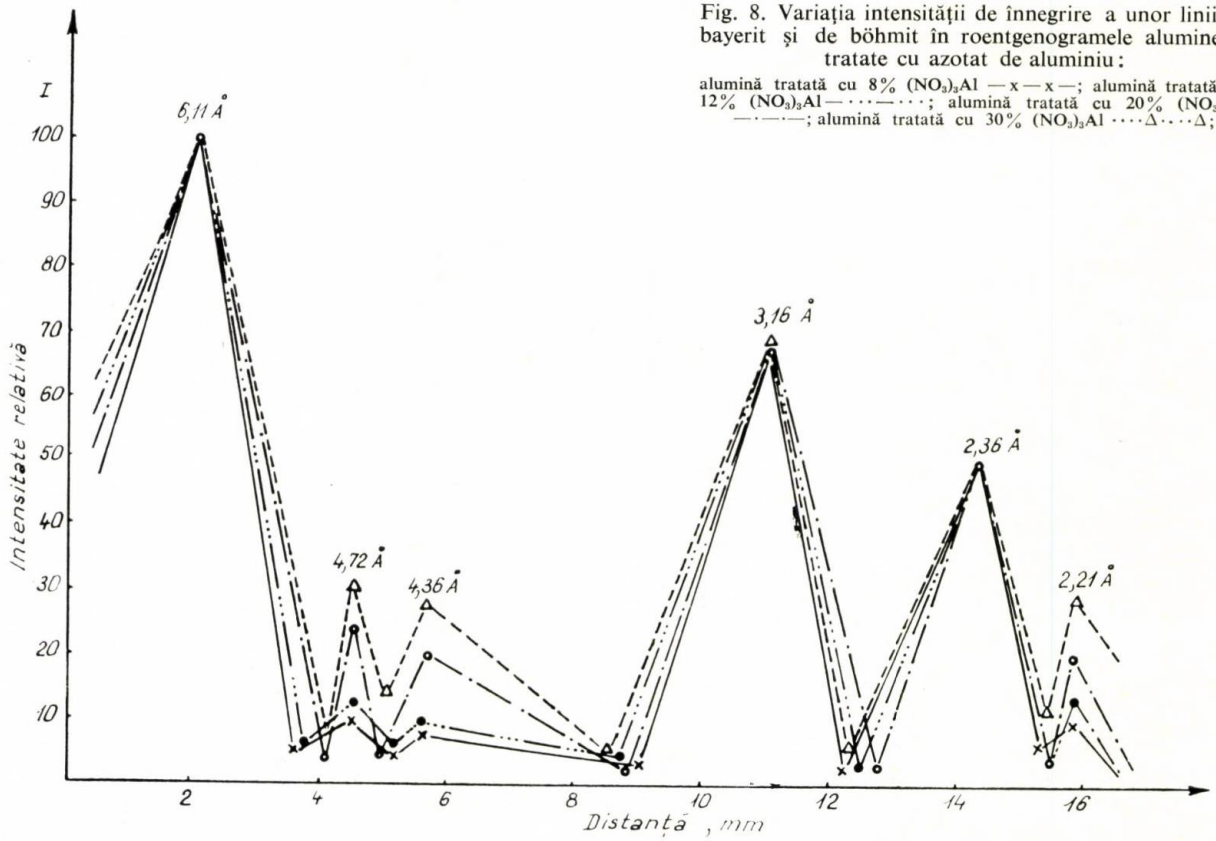


Fig. 8. Variația intensității de înnegrire a unor linii de bayerit și de böhmit în roentgenogramele aluminelor tratate cu azotat de aluminiu:

alumină tratată cu 8% $(NO_3)_3Al$ — x — x —; alumină tratată cu 12% $(NO_3)_3Al$ — · · · — · · ·; alumină tratată cu 20% $(NO_3)_3Al$ — · — · —; alumină tratată cu 30% $(NO_3)_3Al$ · · · · Δ · · · · Δ;

nu se schimbă. De altfel, reflexele azotatului de aluminiu nu apar în aceste roentgenograme nici la un conținut de 30% față de alumina hidratată ca urmare a dispersiei sale avansate.

Diferența dintre intensitățile liniilor de bayerit și de böhmit apar abia în momentul încălzirii probelor la 150°C, cînd azotatul de aluminiu se descompune termic. În figura 8 se prezintă variația intensității de înnegrire a liniilor corespunzătoare distanțelor dintre planurile reticulare „d" de 6,11 și 2,346 Å caracteristice böhmitului și 4,72, 4,36 și 2,21 Å caracterizînd bayeritul. Ca și în tabela 2 se observă că, paralel cu creșterea cantității de azotat de aluminiu, intensitatea de înnegrire a reflexelor bayeritului indică și ea o creștere a concentrației acestuia, în dauna concentrației böhmitului. Nici în roentgenogramele acestor probe nu sînt vizibile schimbări în alura sau poziția liniilor care să indice fie formarea unor cantități suplimentare de pseudoböhmit, fie apariția altor specii cristaline ale oxidului de aluminiu hidratat.

Introducerea azotatului de aluminiu în aluminele hidratate și descompunerea acestuia în bayerit în timpul tratamentului termic influențează sensibil textura finală a aluminelor. În timp ce densitatea reală a aluminelor activate la 600°C are aproximativ aceeași valoare, foarte apropiată de cea indicată în literatură pentru γ-alumină [8], paralel cu creșterea cantității de azotat de aluminiu atît volumul de pori cît și suprafața specifică scad (tabela 3). Totodată se observă scăderea razei medii a porilor, calculată conform relației:

$$R = \frac{2V \cdot 10^4}{S} \text{ (Å)},$$

unde:

V este volumul de pori, cm^3/g;
S — suprafața specifică, m^2/g;
R — raza medie a porilor.

Scăderea suprafeței specifice și a volumului total al porilor a fost constatată și la aluminele tratate cu acid azotic (fig. 9), dar, în acest caz, raza medie a porilor, calculată conform aceleiași formule, se menținea la o valoare aproximativ constantă, chiar dacă la tratare se foloseau cantități relativ mari de acid (20% în greutate față de Al_2O_3). Această comportare a fost explicată ținînd cont de modificările de fază care survin la introducerea acidului azotic (în special de formare a böhmitului), cînd are loc o compactare a texturii aluminei. Așa cum s-a

Tabela 3

PROPRIETĂȚI TEXTURALE ALE ALUMINELOR TRATATE CU AZOTAT DE ALUMINIU

Nr. crt.	Cantitatea de azotat de aluminiu, %	Suprafața specifică, m^2/g	Densitatea reală, g/cm^3	Densitatea aparentă, g/cm^3	Volumul de pori, cm^3/g	Raza medie a porilor, Å	Rezistența mecanică kgf/gr.
1	0	218	—	—	0,89	—	—
2	8	212	3,09	1,08	0,60	57	4,6
3	12	198	3,33	1,38	0,43	43	5,1
4	20	190	3,23	1,53	0,34	35	5,6
5	30	180	3,17	1,61	0,31	34	6,3

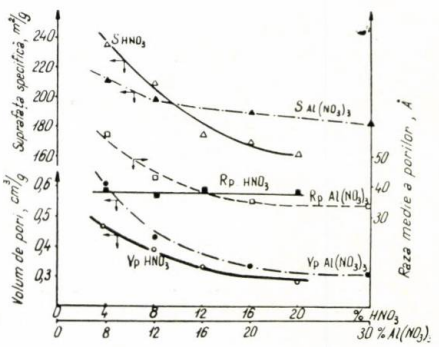


Fig. 9. Variația suprafeței specifice, volumului porilor și a razei medii a porilor la aluminele tratate cu acid azotic sau cu azotat de amoniu.

arătat, tratarea cu azotat de aluminiu a aluminei hidratate nu determină modificarea în sine a structurii aluminei; schimbarea raportului între fazele trihidrat — monohidrat poate fi atribuită numai descompunerii termice a azotatului, descompunere care nu afectează compoziția de fază incipientă a aluminei netratate. În aceste condiții, scăderea suprafeței specifice, a volumului de pori și a razei medii a porilor la aluminele tratate cu azotat de aluminiu este efectul unui alt fenomen decît o compactare. O explicație probabilă ar consta în următoarele: posibilitatea ca o alumină netratată să dispună de un anumit volum al porilor și de o anumită suprafață specifică este determinată de însăși geneza acestei alumine. Nu numai raportul între varietățile cristaline hidratate ale aluminei, dar și modul de dispunere spațială a acestora, gradul de creștere a cristalelor și natura lor geometrică sînt determinante pentru proprietățile texturale ale suportului finit. Primii pori, primele goluri în edificiul granulei de extrudat apar între 100 și 200°C, cînd este eliminată umiditatea liberă; prin calcinarea ulterioară, paralel cu descompunerea trihidratului, apoi a monohidratului, se cedează și apa de structură, iar alumina devine tot mai poroasă, căpătînd, la 600°C, o dată cu formarea η- sau γ-aluminei, volumul maxim de pori. Peste această temperatură, o dată cu formarea corindonului, volumul total al porilor scade.

În cazul aluminelor tratate cu azotat de aluminiu, o parte din golurile granulei de extrudat, care în mod normal trebuiau să se formeze prin eliminarea umidității libere, rămîn ocupate de azotatul de aluminiu anhidru; prin descompunerea termică a acestuia se formează granule de bayerit, care ocupă mai departe o parte din porii incipienți. În acest fel are loc o obturare a majorității macroporilor; cum și bayeritul format urmează linia generală de transformare a aluminei hidratate, din care este format suportul, el va trece în timpul tratamentului termic mai întîi prin faza de monohidrat, apoi de γ- sau η-alumină, nu fără ca textura suportului să fi fost influențată de prezența lui.

2. Influența azotatului de amoniu

Probele tratate cu azotat de amoniu au fost preparate cu aceeași alumină hidratată asupra căreia s-a urmărit influența introducerii azotatului de aluminiu și care constă într-un amestec de bayerit, böhmit și pseudoböhmit. Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale acestei alumine au fost prezentate în figura 1.

Efectele termice care însoțesc descompunerea azotatului de amoniu, întîlnite în parte și la aluminele tratate cu această substanță, sînt prezentate în figura 10. Primele picuri endoterme ale curbei termodiferențiale, la 35, 80 și 115°C sînt foarte puțin dezvoltate și reflectă modificările habitusului cristalin al azotatului de amoniu în funcție de temperatură. În continuare, la 155—160°C, un alt efect termic caracterizează topirea azotatului și, concomitent, sublimarea și descompunerea parțială a acestuia [8]. Descompunerea azotatului pînă la 250—260°C are ca efect principal formarea protaoxidului de azot:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2\ H_2O + 10\ 280\ \text{cal},$$

peste această temperatură, paralel cu apariția progresivă a azotului liber și a oxizilor săi superiori (în special NO și NO_2), procesul devine puternic exoterm:

$$4NH_4NO_3 \rightarrow 3N_2 + N_2O_4 + 8H_2O$$

$$2NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2NO + 4H_2O$$

Descompunerea integrală a azotatului de amoniu și îndepărtarea sa sub formă de compuși volatili din mediul de reacție sînt practic încheiate la 325—330°C, cînd efectul exotermic încetează.

Curbele termodiferențiale ale aluminelor hidratate, tratate cu azotat de amoniu, prezintă un prim efect endotermic cu maxima la 130—160°C, foarte amplu, caracteristic degajării umidității libere a probelor (fig. 10—13). Paralel cu creșterea concentrației de azotat de amoniu, amplitudinea acestui efect crește. Spre deosebire de probele tratate cu acid azotic sau azotat de aluminiu, la care, prin introducerea unei cantități mai mari de ioni NO_3^-, primul efect endotermic acoperea o plaje tot mai largă de temperatură, adesea pînă la 190—200°C, în cazul probelor tratate cu azotat de amoniu, procesul încetează sistematic la 160°C, o dată cu începutul degajării protoxidului de azot.

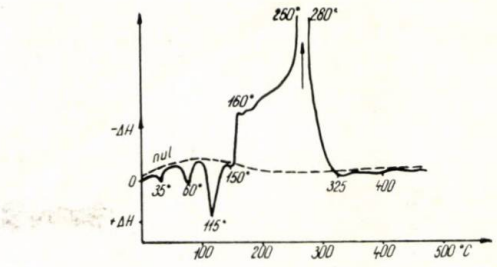


Fig. 10. Curba termodiferențială a azotatului de amoniu.

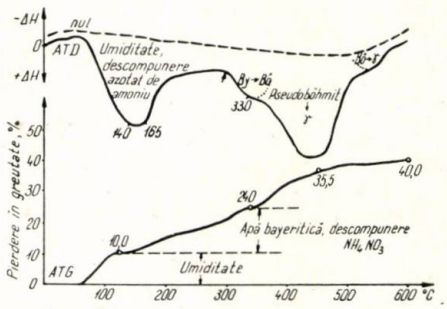


Fig. 11. Alumină tratată cu 4% azotat de amoniu.

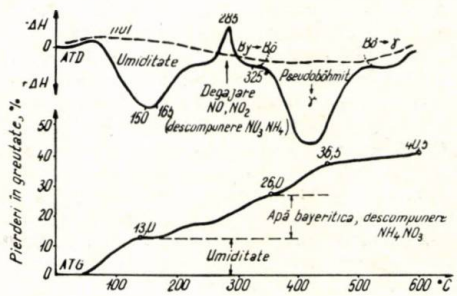


Fig. 12. Alumină tratată cu 6% azotat de amoniu.

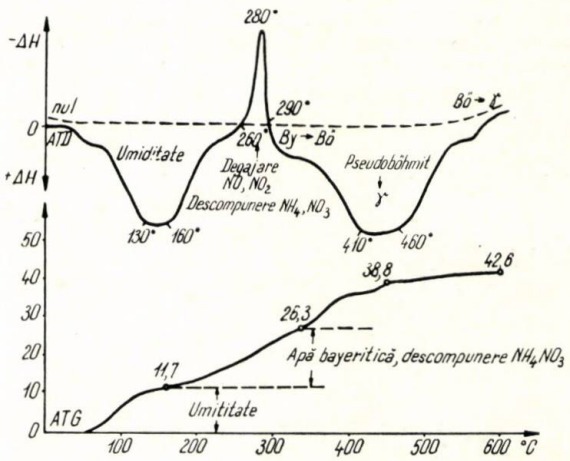


Fig. 13. Alumină tratată cu 10% azotat de amoniu.

Tabela 4

PIERDEREA ÎN GREUTATE A ALUMINELOR TRATATE CU AZOTAT DE AMONIU

Proba	Cantitatea de azotat de amoniu, %	Pierderea în greutate în intervalul:				Suma pierderilor în greutate între 20 şi 450°C, %	Pierderile în greutate suplimentare faţă de pierderea aluminei netratate, %	Bayerit, teoretic*, %
		20—160°C, %	160—310/330°C, %	310/330—450°C, %	450—600°C, %			
1	0	10,9	8,9	9,0	4,0	28,8	—	38,2
2	4	10,0	14,0	11,5	4,5	35,5	6,7	57,0
3	6	12,0	14,0	10,5	4,0	36,5	7,7	61,3
4	10	11,7	15,3	11,8	3,4	38,8	10,0	63,0
5	15	13,0	14,6	13,7	3,4	41,3	12,5	63,2

* Conţinutul în bayerit a fost calculat conform pierderii în greutate între 160 şi 310/330°C.

Următorul efect termic observat la analiza termodiferenţială a aluminelor tratate cu azotat de amoniu este picul puternic exotermic de la 270—280°C, tipic formării azotului şi oxizilor de azot superiori; şi amplitudinea acestui pic este proporţională cu concentraţia în azotat de amoniu a aluminei hidratate. Se menţionează că la aceeaşi temperatură are loc concomitent descompunerea bayeritului în böhmit, proces care se reflectă de regulă în curba termodiferenţială prin apariţia unui pic endotermic; în cazul aluminelor studiate, acest efect este disimulat de descompunerea puternic exotermică a azotatului de amoniu şi nu apare decît sub forma unei slabe inflexiuni endotermice în jurul temperaturii de 300—310°C.

La 350°C, azotatul de amoniu este practic îndepărtat din alumină, iar curbele termodiferenţiale vor prezenta în continuare numai efectele endotermice tipice pentru descompunerea pseudoböhmitului şi böhmitului (respectiv 415—450 şi 520°C). Se constată că pe măsură ce cantitatea de azotat de amoniu introdusă în probă este mai mare, amplitudinea picurilor care caracterizează pierderea umidităţii şi formarea oxizilor de azot creşte în detrimentul amplitudinii efectelor termice care întovărăşesc tranziţia pseudoböhmitului şi a böhmitului în γ-alumină; aceasta este o primă indicaţie că la introducerea azotatului de amoniu în alumina hidratată nu au loc modificări în sensul măririi conţinutului de pseudoböhmit sau de böhmit.

Deoarece azotatul de amoniu se descompune într-un interval mai larg de temperatură decît cel în care bayeritul se deshidratează la böhmit, curba pierderii în greutate a aluminelor tratate cu această substanţă se deosebeşte de curbele termogravimetrice determinate la aluminele tratate cu acid azotic sau azotat de aluminiu. Astfel, în timp ce la ultimele sfîrşitul transformărilor de fază se caracterizează prin apariţia — în curba ATG — a unor paliere largi, bine precizate, în cazul aluminelor tratate cu azotat de amoniu aceste paliere se îngustează simţitor, transformîndu-se, la probele care conţin 10%, respectiv 15% NH_4NO_3, în simple puncte de inflexiune. Pentru o interpretare cît mai precisă, în aceste cazuri s-a trasat şi derivata curbei termogravimetrice.

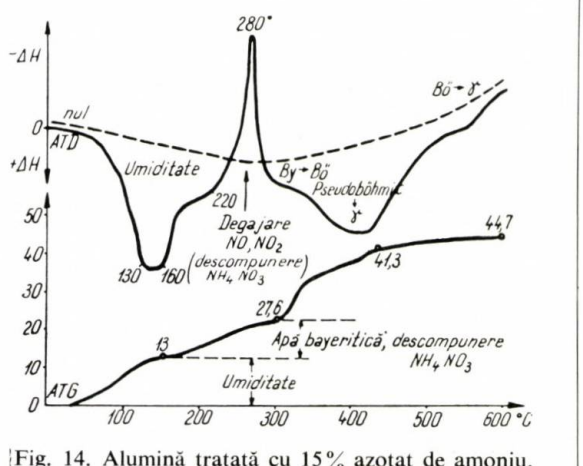


Fig. 14. Alumină tratată cu 15% azotat de amoniu.

Curbele termogravimetrice (fig. 11—14) prezintă un prim palier în jurul temperaturii de 150—160°C, temperatură la care aluminele tratate cu azotat de amoniu pierd umiditatea lor liberă. La această temperatură începe însă şi descompunerea azotatului de amoniu, pentru care motiv se observă o uşoară creştere a pierderii în greutate faţă de pierderea, la aceeaşi temperatură, a aluminei netratate (aceasta admiţînd că umiditatea de echilibru a extrudatului uscat la temperatura camerei este de aproximativ 10%).

Între 160 şi 310—330°C, pierderea în greutate a probelor reflectă atît degajarea apei de structură caracteristică tranziţiei de la tri- la monohidratul aluminei, cît şi descompunerea celei mai mari părţi din azotatul de amoniu. Această pierdere creşte de la 8,9 la 14,6, %, paralel cu creşterea concentraţiei de azotat (tabela 4). O creştere ceva mai puţin accentuată se observă şi la pierderea în greutate în următorul interval termic (330—450°C), interval care, conform analizei termodiferenţiale, caracterizează descompunerea pseudoböhmitului. În schimb, degajarea apei de structură peste 450°C variază în limite mici (3,4—4,5% în greutate faţă de probă), indiferent de cantitatea de azotat de amoniu cu care a fost tratată alumina; aceasta denotă că aluminele tratate conţin aproximativ aceeaşi cantitate de pseudoböhmit şi de bohmit ca şi alumina netratată.

Din datele prezentate în tabela 4 rezultă că pînă la 450°C pierderea în greutate a probelor creşte proporţional cu cantitatea de azotat de amoniu introdusă în alumină. Evident, o mare parte din această pierdere în greutate se datoreşte îndepărtării azotatului de amoniu sub formă de produse volatile. Totuşi, o altă parte din pierderea în greutate ar putea fi pusă în seama degajării unor cantităţi suplimentare de apă de structură, faţă de apa de structură conţinută de alumina netratată, ceea ce înseamnă că prin introducerea azotatului de amoniu în alumina hidratată ar putea avea loc modificări de fază, şi anume, în funcţie de variaţia pierderilor în greutate constatată prin analiză, s-ar părea că, o dată cu creşterea concentraţiei de azotat de amoniu, ar creşte şi conţinutul în bayerit şi pseudoböhmit al aluminei. De altfel, dacă se face abstracţie de faptul că în intervalul termic 160—310/330°C are loc şi descompunerea azotatului de amoniu şi se consideră că pierderea în greutate reprezintă numai apa de structură a bayeritului, atunci se poate calcula că proporţia de trihidrat creşte de la 38,2 la 63,2%. Evident, acest calcul este eronat în măsura în care degajarea produselor formate prin descompunerea termică a azotatului de amoniu interferează rezultatele, dar el ar putea fi privit ca o indicaţie aproximativă că proporţia de bayerit creşte odată cu creşterea conţinutului de azotat. Această observaţie este însă infirmată de alte constatări experimentale. Astfel, dacă conţinutul în bayerit şi pseudoböhmit al probelor creşte paralel cu cantitatea de azotat de amoniu introdusă în alumina hidratată, atunci ar trebui ca amplitudinea picurilor respective ale curbelor termodiferenţiale să crească şi ea, fapt care nu s-a constatat experimental. Pe de altă parte, din tabela 4 se observă că pierderea în greutate între 20 şi 450°C a aluminelor tratate creşte de la 35,5 la 41,3% o dată cu creşterea conţinutului de azotat de amoniu de la 4 la 15%. Diferenţa dintre aceste pierderi şi pierderea de 28,8% a aluminei netratate (care în intervalul termic 20—450°C poate fi considerată reprezentativă pentru compoziţia ei de fază) creşte de la 6,7 la 12,5%; diferenţa provine deopotrivă din îndepărtarea azotatului, precum şi a unei cantităţi din umiditatea liberă şi apa de structură. Dacă această cantitate de apă ar fi legată structural, ea ar trebui să se

Tabela 5

PIERDEREA ÎN GREUTATE A ALUMINELOR TRATATE CU AZOTAT DE AMONIU, DUPĂ CALCINAREA LA 200°C.

Nr. crt.	Cantitate de azotat de amoniu %	Pierdere în greutate în intervalul: 20—160°C	160—310/330°C	310/330—450°C	450—600°C	Conţinut în bayerit %
1	0	0	10,3	11,2	4,5	42,9
2	4	0	10,0	13,5	4,2	43,2
3	6	0,4	9,8	15,2	4,5	42,3
4	10	2,8	11,2	16,5	2,1	48,0
5	15	3,0	10,9	14,6	3,8	45,4

elimine constant sau să crească paralel cu adăugarea azotatului de amoniu; în realitate, ea scade.

În această accepţie, rezultatele analizei termice nu permit să se stabilească precis dacă la tratarea cu azotat de amoniu compoziţia de fază a aluminei hidratate suferă modificări. Pentru a se elucida acest aspect, au fost supuse analizei termogravimetrice aceleaşi alumine tratate cu 4—15% azotat de amoniu, după o calcinare prealabilă timp de 4 ore la 190—200°C; prin acest procedeu, cea mai mare parte a azotatului este eliminată, dar conţinutul de tri, respectiv monohidrat nu este afectat. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 5.

Din aceste date se observă că atît pierderea în greutate între 160 şi 310/330°C, reprezentativă pentru descompunerea bayeritului în böhmit, ca şi pierderea între 310/330 şi 450°C, interval termic în care are loc tranziţia pseudoböhmitului în γ-alumină de joasă temperatură, variază în limite strînse, indiferent dacă alumina a fost tratată sau nu cu azotat de amoniu. Conţinutul de bayerit al aluminelor poate fi considerat practic constant, variaţiile sale în jurul valorii medii de aproximativ 44% putînd fi atribuite unor mici cantităţi de azotat de amoniu rămas nedescompus, care interferează pierderea în greutate a trihidratului. Într-adevăr, soluţia obţinută prin fierberea în apă a aluminelor, în special a celor tratate cu cantităţi mai mari de azotat de amoniu, prezintă intens reacţiile caracteristice ionului NO_3^- (difenilamină sau brucină în soluţie sulfurică [10]). Rezultă deci că, spre deosebire de acţiunea exercitată de acidul azotic sau de azotatul de aluminiu, tratarea cu azotat de amoniu a aluminei hidratate nu duce la modificarea compoziţiei ei de fază. Această constatare este certificată şi prin studiul cu raze X.

Roentgenogramele aluminelor hidratate, tratate cu 4—15% azotat de amoniu şi uscate la temperatura camerei, prezintă atît liniile de difracţie foarte slabe ale bayeritului, cît şi liniile mult mai intense, dar difuze, ale pseudoböhmitului şi böhmitului. Intensitatea de înnegrire a acestor linii nu se schimbă, indiferent

Tabela 7

PROPRIETĂŢI TEXTURALE ALE ALUMINELOR TRATATE CU AZOTAT DE AMONIU

Nr. crt.	Conţinutul de NH_4NO_3, %	Densitatea reală, g/cm³	Densitatea aparentă, g/cm³	Volumul de pori, cm³/g	Suprafaţa specifică, m²/g	Raza medie a porilor, Å	Rezistenţa mecanică, kgf/g
1	0	—	—	0,89*	218	—	—
2	4	3,42	0,95	0,76	212	72	1,0
3	6	3,31	0,99	0,70	217	64	1,3
4	10	3,49	0,91	0,80	217	74	1,3
5	15	3,28	0,91	0,79	200	69	1,2

* Determinată, în cazul aluminei netratate, cu azotat de amoniu, prin metoda Innes [11].

de cantitatea de azotat de amoniu introdusă, ceea ce dovedeşte că raportul între cantitatea de bayerit şi de böhmit din probe rămîne practic constant (tabela 6). Liniile azotatului nu apar în spectrul de difracţie al aluminelor, fapt atribuit atît dispersiei sale avansate, cît şi concentraţiilor relativ mici, situate la limita de rezoluţie a aparatului.

Ca o consecinţă a faptului că tratarea cu diferite concentraţii de azotat de amoniu nu influenţează proporţia dintre formele hidratate ale aluminei, textura acesteia, după activarea la 600°C, nu se modifică (tabela 7). Nu numai densitatea reală, dar şi densitatea aparentă, volumul de pori şi suprafaţa specifică se menţin la valori constante, apropiate de cele ale aluminei netratate, din care, prin adaos de azotat de amoniu, au fost preparate celelalte eşantioane.

Raza medie a porilor, calculată din valorile volumului de pori şi a suprafeţei specifice, este practic constantă, dar, spre deosebire de cazul aluminelor tratate cu acid azotic, unde ea avea o valoare mică, de 36—39 Å, la aluminele tratate cu azotat de amoniu ea este de aproape două ori mai mare, respectiv 70—80 Å. Această comportare este normală, deoarece nici schimbarea compoziţiei de fază, nici vreun alt factor nu contribuie la aglomerarea particulelor fine de alumină sau la obturarea golurilor dintre aceste particule. În schimb, neafectînd nici compoziţia de fază, nici textura, azotatul de amoniu nu poate asigura o rezistenţă mecanică ridicată a granulelor de extrudat.

Concluzii

Deoarece prin tratarea aluminelor cu acid azotic, în vederea obţinerii unor extrudate cu o rezistenţă mecanică ridicată, textura acestora este influenţată nefavorabil, a fost studiată posibilitatea introducerii — în acelaşi scop — în aluminele hidratate a azotatului de aluminiu sau de amoniu.

Tabela 6

DATE DE DIFRACŢIE LA ALUMINELE TRATATE CU AZOTAT DE AMONIU

Bayerit (ASTM)		Böhmit (ASTM)		Alumine hidratate tratate cu azotat de amoniu							
				4% NH_4NO_3		6% NH_4NO_3		10% NH_4NO_3		15% NH_4NO_3	
dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I	dÅ	I
—	—	6,11	100	5,903	fi fd	5,912	fi fd	5,907	fi fd	5,952	fi fd
4,72	100	—	—	4,707	fs	4,712	fs	4,703	fs	4,720	fs
4,36	70	—	—	4,314	fs	4,323	fs	4,310	fs	4,319	fs
3,19	25	3,164	65	3,167	id	3,168	id	3,181	id	3,184	id
—	—	2,346	53	2,328	id	2,345	id	2,342	id	2,345	id
2,21	65	—	—	2,215	fs	2,221	fs	2,204	fs	2,213	fs
—	—	1,860	32	1,851	id	1,859	id	1,849	id	1,860	id
—	—	1,850	27								
—	—	1,662	13	1,639	fs d	1,642	fs d	1,634	fs d	1,639	fs d
		1,453	16								
1,45	8			1,428	si d	1,437	si d	1,428	si d	1,437	si d
		1,434	9								
—	—	1,312	15	1,310	sd	1,313	sd	1,308	sd	1,314	sd
—	—	1,133	5	1,130	sd	1,131	sd	1,131	sd	1,132	sd

Prin tratarea cu azotat de aluminiu, compoziţia de fază a aluminelor se schimbă în sensul măririi conţinutului de β-trihidrat (bayerit): acesta se descompune apoi, în timpul activării termice a extrudatului, trecînd în β-monohidrat (böhmit) şi, în final, în γ-alumină. Creşterea concentraţiei în bayerit paralel cu mărirea cantităţii de azotat de aluminiu de la 8 la 30% determină scăderea suprafeţei specifice şi a volumului de pori al aluminelor extruse şi activate termic la 600°C.

Tratarea cu 4—15% azotat de amoniu nu afectează compoziţia de fază a aluminei, raportul dintre diferitele forme hidratate rămînînd practic constant. Suprafeţele şi volumele de pori ale γ-aluminelor obţinute prin activarea termică a extrudatelor nu variază cu cantitatea de azotat de amoniu, valorile lor fiind foarte apropiate de cele ale aluminei netratate, activate.

Rezistenţa mecanică a extrudatelor obţinute din alumină tratată cu azotat de aluminiu prezintă valori comparabile cu rezistenţa mecanică a extrudatelor preparate cu acid azotic; pentru aceleaşi cantităţi de ioni NO_3^-, rezistenţa mecanică a extrudatelor obţinute cu azotat de amoniu este mult mai mică.

Bibliografie

1. Niculescu, C., Kalmuţchi, G., Welther, E., Ghejan, I., Hilohi, D., Vasilache, E. şi Zîrnă, I. Studiul modificărilor de fază ale aluminei, survenite la introducerea ionului NO_3^- în oxid de aluminiu. Nota I. Influenţa acidului azotic. Sesiunea de comunicări tehnico-ştiinţifice a Institutului de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului, Ploieşti, 22—23 iunie 1966.
2. Innes, W. B. În: Anal. Chem. mai 1951, p. 759.
3. Brunauer S., Emmet, P. H. şi Teller, E. În: J. Am. Chem. Soc., **60**, 1938, p. 309.
4. Schumb, C. W., Rittner, E. S. În: J. Am. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 1 092.
5. * * * Ullman's Encyclopädie der Technischen Chemie, 9, p. 277, München-Berlin, Ed. Urban & Schwarzenbarg, ed. III, 1957.
6. Tertian, R. şi Papeé, D. În: J. Chim. Phys., **55**, nr. 5, 1958, p. 1.
7. Nicolescu, A., Gruia, M. şi Nicolescu, I. V. În: Rev. Chim. **16**, nr. 11, 1965, p. 552.
8. * * * Ullman's Encyklopädie der Technischen Chemie, **3**, München Berlin, Ed. Urban & Schwarzenberg, ed. III, 1953, p. 369.
9. Pascal, P. Nouveau traité de chimie minérale, **10**, Ed. Masson & Co., Paris, 1956, p. 208.
10. Ripan, R., Popper, E. şi Liteanu, C. În: Chimie analitică calitativă, ed. 4, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1963, p. 285.

CĂRŢI NOI

E. PINCOVSCHI: **„Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari"** Editura tehnică, Bucureşti, 1967, 392 p., 223 fig., 55 tab. format 240 × 170.

În ultimul timp a apărut anual în literatura noastră tehnică o carte consacrată tehnologiei acidului sulfuric. Aceasta se explică pe de o parte prin dezvoltarea industriei indigene de acid sulfuric şi pe de altă parte prin progresele spectaculoase făcute în scurt timp în această industrie chimică de bază. Ritmul ridicat de dezvoltare al industriei noastre de acid sulfuric impune pregătirea corespunzătoare a cadrelor tehnice care să fie la curent cu cele mai noi realizări în acest domeniu, ceea ce justifică editarea frecventă a unor asemenea cărţi. Această stare de lucruri impune însă şi autorilor sarcini dificile, pentru ca fiecare lucrare să prezinte interes şi să aducă elemente noi, care să servească la formarea vederilor tehnice ale celor cărora le este destinată.

Privită astfel, cartea dr. Pincovschi se constată că întregeşte materialul editat anterior completînd unele aspecte teoretice tehnice şi economice legate de industria acidului sulfuric. Faţă de cartea scrisă de Dochia şi Diradurian (E.D.P. 1966) care avea mai mult un caracter aplicativ şi cuprindea numeroase indicaţii privitoare la conducerea fabricaţiei bazate pe practica industrială, cartea de faţă este la un nivel teoretic superior. În cazul de faţă se insistă asupra problemelor fundamentale ale acestei fabricaţii, scoţînd în evidenţă legătura dintre unele aspecte teoretice şi principiile de funcţionare ale aparaturii adoptate în industrie, fără a intra mult în detalii constructive de aparatură sau de operare. În acest mod noua carte îmbogăţeşte şi completează cunoştinţele personalului tehnic cu calificare superioară din cadrul acestei industrii.

Faţă de cartea colectivului prof. C. Calistru (C.D.P.C. — 1965) cu care este la acelaşi nivel, se aduc multe elemente noi, încît aceste două lucrări se completează bine. Dacă în ambele cărţi aspectele teoretice ale proceselor de obţinere a gazelor sulfuroase sînt tratate aproximativ în aceeaşi măsură, în cazul de faţă procesul conversiei bioxidului de sulf este mult mai pe larg tratat, cuprinzînd un material complet, referitor la problemele teoretice şi tehnologice, bazat pe cele mai noi publicaţii. Accentul pus pe conducerea automată a proceselor din fabricaţia acidului sulfuric, care constituie o notă caracteristică a lucrării apărute înainte cu doi ani, completează bine materialul publicat în acest sens în cartea dr. Pincovschi. În schimb, în cartea de faţă apar mai multe prezentări de scheme tehnologice şi mai ales de bilanţuri de materiale ale instalaţiilor de fabricare. De reţinut că elementele esenţiale ale instalaţiilor moderne de acid sulfuric sînt bine relevate în ambele cărţi.

Un merit al cărţii de faţă este seriozitatea cu care sînt tratate aspectele tehnico-economice. Bazîndu-se pe o foarte bogată bibliografie de dată recentă şi prelucrînd cu multă grijă materialul publicat, autorul a reuşit să scoată în evidenţă elementele importante care influenţează preţul de cost al acidului sulfuric, investiţiile şi tendinţele de dezvoltare ale acestei industrii pe plan mondial, sub aspectul măririi eficienţei tehnico-economice a utilajelor. Avantajele instalaţiilor de mare productivitate şi care necesită investiţii mai mici sînt permanent subliniate.

Adoptînd o prezentare sistematică a materialului se prezintă pentru fiecare fază principală din fabricaţia acidului sulfuric consideraţiile teoretice, procedeele industriale aplicate şi se discută amănunţit în continuare problemele specifice ale acelei faze. Din acest ultim capitol se desprind direcţiile de orientare ale cercetărilor pentru îmbunătăţirea indicilor de consum, de mărire a productivităţii utilajelor etc. În afară de tehnologia acidului sulfuric sînt cuprinse în carte capitole consacrate obţinerii hidrogenului sulfurat, sulfului, bioxidului şi trioxidului de sulf, sînt destul de complet prezentate aspectele principale ale tehnologiilor pornind de la diverse surse pentru obţinerea acestora, fără a avea pretenţia de a răspunde la toate problemele ridicate de fabricaţie.

Calitatea principală a cărţii este aceea de a da o imagine bine fundamentată asupra aspectelor principale ale tehnologiilor de care se ocupă.

I. Grigoriu, T. Crişan şi G. Marţian

INFLUENŢA LIANTULUI ASUPRA ACTIVITĂŢII ŞI REZISTENŢEI MECANICE A CATALIZATORULUI PE BAZĂ DE BI-W PENTRU DEHIDROGENAREA OXIDATIVĂ A BUTENELOR

Obţinerea butadienei la un preţ cît mai redus şi în cantităţi cît mai mari constituie o preocupare pentru o serie de ţări interesate în fabricarea cauciucului sintetic.

Căile de obţinere a butadienei sînt variate, mai mult sau mai puţin costisitoare, funcţie de rezervele de materii prime ale fiecărei ţări.

Pentru ţările cu resurse petroliere, calea cea mai avantajoasă este dehidrogenarea catalitică într-o singură treaptă sau în două trepte a fracţiei butan care rezultă la prelucrarea ţiţeiului.

Metoda de dehidrogenare în două trepte a fracţiei butan a fost adoptată şi în ţara noastră la Combinatul de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej [1].

Catalizatorii folosiţi în scopul obţinerii butadienei din butan sînt numeroşi, diferiţi în ceea ce priveşte compoziţia şi metodele de preparare şi destinaţi uneia dintre treptele de dehidrogenare amintite, adică:

a) o singură treaptă: butan la butadienă;

b) două trepte: butan la butene şi butene la butadienă.

Dacă în general dehidrogenarea butanului direct la butadienă sau numai la butene pune mai puţine probleme în ceea ce priveşte catalizatorii, dehidrogenarea butenelor la butadienă este o problemă deschisă, în sensul că se caută noi catalizatori şi metode tot mai eficace care să permită obţinerea de cantităţi mari de butadienă la o selectivitate cît mai avansată a procesului.

Actuală, în acest domeniu, este problema dehidrogenării oxidative a butenelor, capabilă în mare măsură să răspundă cerinţelor adică să permită obţinerea de randamente mari — butadienă pînă la 60% — cu o selectivitate de pînă la 80% şi chiar mai mult [2—9].

După cum se ştie, dehidrogenarea oxidativă se realizează trecînd amestecul de hidrocarbură (butan, butene etc.), oxigen şi un diluant, în raporturi bine determinate, peste catalizatori care are în compoziţia sa, în general, elemente din grupele a V-a şi a VI-a ale sistemului periodic, în diferite proporţii.

Reacţia are la bază formarea apei folosind hidrogenul moleculei de hidrocarbură şi oxigenul adus în reacţie cu ajutorul compuşilor ce alcătuiesc catalizatorul. Din reacţie rezultă în principal butadienă şi apă după schema:

$$2\ C_4H_8 + O_2 \rightarrow 2\ C_4H_6 + 2\ H_2O$$

Produsele secundare care apar sînt compuse oxigenate sau neoxigenate rezultate din transformarea butenelor [10].

Pentru dehidrogenarea oxidativă a butenelor se cunosc catalizatori bazaţi pe combinaţii între elementele Bi — Mo, Bi — P — Mo, Bi — W etc., ale căror performanţe întrec de cel puţin două ori pe cele ale catalizatorilor folosiţi în mod obişnuit şi care au în compoziţia lor elemente ca Fe, Cr, Zn etc. În acelaşi timp, dehidrogenarea oxidativă prezintă avantajul că necesită consumuri reduse de căldură şi diluant.

Lucrările efectuate de autori au urmărit influenţa unor lianţi asupra activităţii şi rezistenţei mecanice a catalizatorului pe bază de Bi — W.

Interesul pentru folosirea unui liant în cazul preparării catalizatorilor este justificat de faptul că acesta, conferind plasticitate pastei, permite extruderea catalizatorului, ceea ce duce la o productivitate mărită în fabricarea acestuia şi îi reduce preţul de cost, prin micşorarea cantităţii de substanţe active din catalizatorul finit. În acelaşi timp, însă, liantul trebuie să confere catalizatorului rezistenţa mecanică necesară şi să nu influenţeze în mare măsură asupra activităţii lui.

Materii prime

— Azotat de bismut p.a.
— Wolframat de sodiu p.a.
— Butene de concentraţie 93—97%.
— Diluant — abur.
— Aer.
— Lianţi: argilă de Gluhov (U.R.S.S.), argila de Aghireş, Fe_2O_3, şlam de la Uzina de alumină-Oradea, amestec de argilă, alumină şi ilmenit.

Partea experimentală

Prepararea catalizatorului

Prepararea catalizatorului cuprinde următoarele faze:

— obținerea amestecului de oxizi de Bi și W în raportul dorit. S-a lucrat cu raport 1:1,5 Bi:W;

— amestecarea oxizilor cu liantul și obținerea pastei;

— extruderea, uscarea și calcinarea catalizatorului.

În cazul catalizatorului fără liant oxizii obținuți se pastilează.

Parametrii de lucru

Parametrii de care depinde activitatea catalizatorului sînt:

— temperatura;

— viteza volumetrică;

— raportul dintre cantitatea de butenă și cantitatea de oxigen;

— raportul dintre cantitatea de butenă și cantitatea de abur.

În încercările efectuate, raportul molar între butenă și abur s-a păstrat același, 1:4, această valoare fiind cea mai indicată pentru cazul catalizatorului de tipul ales. Ceilalți parametri au variat astfel:

temperatura: 510—550°C;

viteza volumetrică: 200—700 1/1.h;

raport butenă: oxigen 1:0,5—1:0,7 mol.

Instalația de dehidrogenare

Instalația folosită s-a compus dintr-un reactor din cuarț, în care se așază catalizatorul, cuptorul tubular ce încălzește reactorul, contoare pentru măsurarea debitelor de butenă și aer.

Diluția cu vapori de apă s-a realizat trecînd amestecul de butenă și aer printr-un vas cu apă încălzită pînă la temperatura care permite antrenarea vaporilor în cantitatea necesară. Valoarea diluției se verifică prin cantitatea de apă colectată în pîlnia de separare de la partea de jos a reactorului.

Rezultate experimentale și interpretarea lor

Tabela 1 indică performanțele obținute pe catalizatorii preparați folosind lianții amintiți, în comparație cu cazul catalizatorului fără liant.

Se observă că, în general, toți lianții scad activitatea catalizatorului, remarcîndu-se însă, ilmenitul care, în comparație cu ceilalți lianți, atunci cînd se găsește în proporție de 20% în catalizator influențează cel mai puțin activitatea catalizatorului, și anume scade randamentul de la 56,6% în greutate — cazul catalizatorului fără liant — la 48% în condițiile unei viteze volumare de—600 1/1.h, T—530—540°C, butenă: abur = 1:4 mol, butenă: oxigen = 1:0,7 mol.

Pe baza acestei constatări catalizatorul cu 20% ilmenit a fost supus unui studiu mai amănunțit în

Tabela 1

Liant	Temperatură, °C	V_v, l/lh	Butenă, O_2 mol	Butenă, apă mol	Butadienă greutate, %	R greutate, %	S, greutate %
Catalizator fără liant	520	600	1:0,7	1:4	51,43	53,2	77,8
	540	600	1:0,7	1:4	55,27	56,6	79,06
	550	600	1:0,7	1:4	48,95	50,2	78,3
	520	600	1:0,5	1:4	44,1	45,2	81,7
	530	600	1:0,5	1:4	39,2	40,16	88,2
	540	600	1:0,5	1:4	40,5	41,5	87,0
Catalizator cu ilmenit în diferite proporții 10%	530	600	1:0,7	1:4	41,1	42,1	96,5
20%	530	600	1:0,7	1:4	46,5	48,3	87,5
30%	530	600	1:0,7	1:4	36,8	37,7	84,4
50%	530	600	1:0,7	1:4	36,6	37,1	84,5
Al_2O_3 + argilă 41,7%	520	600	1:0,7	1:4	38,4	39,4	68,0
	540	600	1:0,7	1:4	37,8	38,5	69,2
Fe_2O_3	520	600	1:0,7	1:4	34,2	35,0	68,9
	540	600	1:0,7	1:4	36,14	37,0	69,55
	550	600	1:,07	1:4	29,75	30,45	68,65
Fe_2O_3	540	600	1:0,5	1:4	29,55	30,3	76,0
	550	600	1:0,5	1:4	27,95	28,6	69,3
Șlam Oradea	530	600	1:0,7	1:4	8—10	9—10	40—50
Argilă Gluhov	530	600	1:0,5	1:4	39,5	40,4	82,1
Argilă Aghireș	530	500	1:0,5	1:4	42,76	43,66	78,35
	540	500	1:0,7	1:4	38,8	40,6	72,6

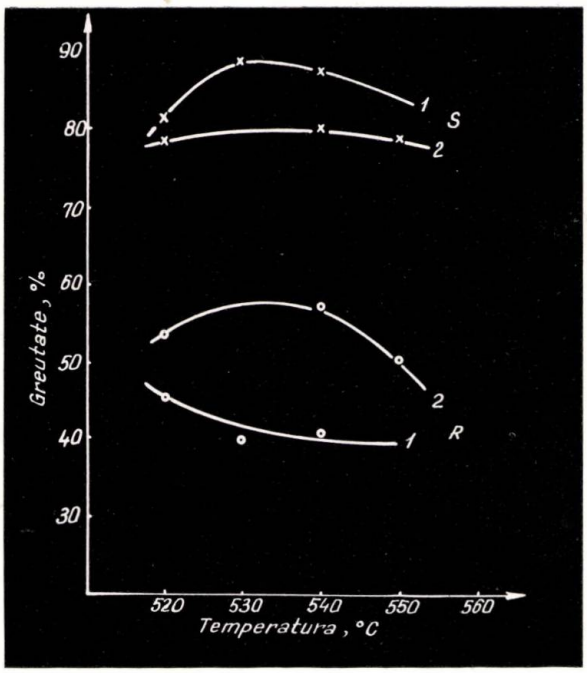


Fig. 1. Influenţa raportului butenă: oxigen asupra randamentului (R) şi selectivităţii (S) în cazul catalizatorului fără liant la diferite temperaturi:
1. Raport butenă: oxigen = 1:0,5 mol, viteză volumetrică 600 1/1.h, raport butenă: abur = 1:4 mol.
2. Raport butenă: oxigen = 1:0,7 mol, viteză volumetrică 600 1/1.h, raport butenă: abur= 1:4 mol.

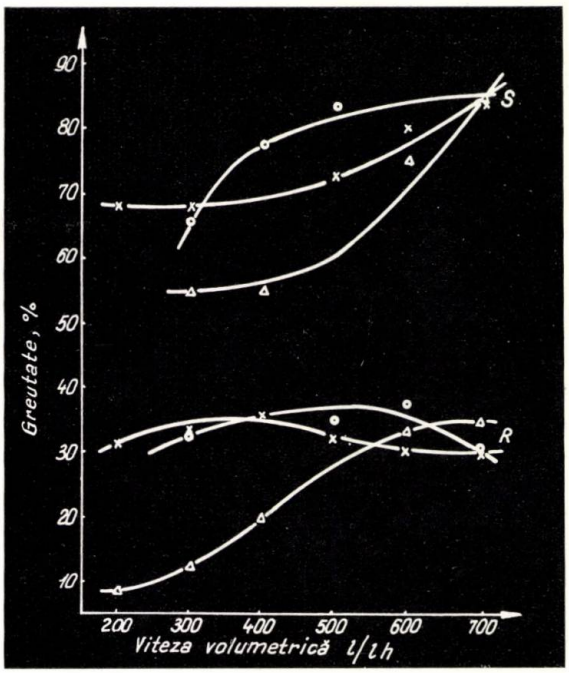


Fig. 2. Variaţia randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de viteza volumetrică la temperatură constantă:
Raport butenă: oxigen = 1:0,7 mol, raport butenă: abur = 1:4 mol.; x — 510°C; o — 520°C; Δ — 530°C.

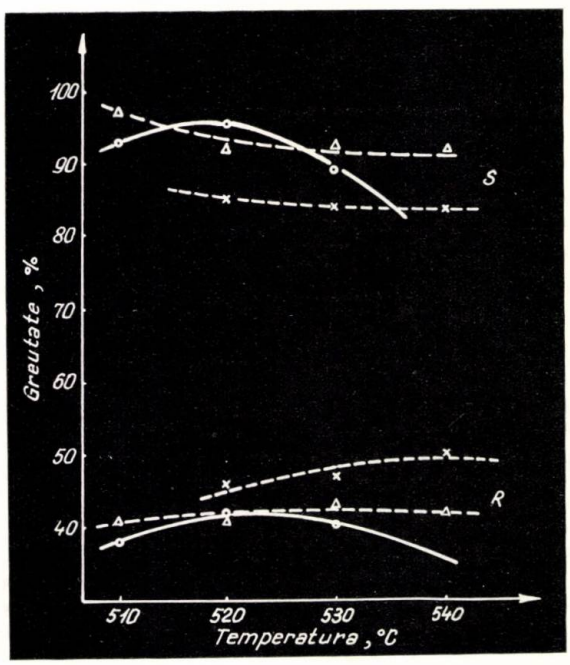


Fig. 3. Variaţia randamentului (R) şi selectivităţii (S) în funcţie de temperatură în condiţiile:
O = 400 1/1 h; Δ = 500 1/1 h; □ = 600 1/1 h.
Raport butenă: abur = 1:4 mol.
Raport butenă: oxigen = 1:0,7 mol.

care s-a avut în vedere variaţia activităţii în funcţie de parametrii de lucru, în special în funcţie de temperatură şi viteza volumetrică, cunoscîndu-se din date prealabile că raporturile butenă: abur = 1:4 mol şi butenă: oxigen = 1:0,7 mol sînt cele optime (fig. 1).

Graficele alcătuite pun în evidenţă următoarele:

— obţinerea unui maxim al randamentelor este condiţionat de temperatură şi de viteza volumetrică. Menţinînd unul din aceşti doi parametri constanţi se observă că:

a) În cazul menţinerii temperaturii la o anumită valoare, maximul randamentului se deplasează spre viteze volumetrice cu atît mai mari cu cît temperatura la care se face determinarea este mai mare (fig. 2). Astfel, pentru determinările făcute la temperatura de 510°C maximul randamentului se atinge în jurul valorii vitezei volumetrice de 400 1/1 h. Determinările făcute la 530°C arată că randamentele sînt maxime la viteze volumetrice de 600—700 1/1 h.

b) În cazul menţinerii constante a vitezei volumetrice (fig. 3), maximul de randament se obţine la temperaturi cu atît mai mari cu cît valoarea vitezei volumetrice este mai mare.

Selectivitatea creşte o dată cu mărirea vitezei volumetrice datorită cracării mai reduse a materiei prime.

Ţinînd seama de cele arătate, se poate alege un anumit raport viteză volumetrică — temperatură (respectînd şi raportul butenă: abur = 1:4 mol, raport butenă: oxigen = 1:0,7 mol) optim fiecărei instalaţii de dehidrogenare. Preferabile sînt viteza volumetrică de 600—700 1/1 h şi temperatura de 530—540°C, care asigură o cantitate mare de butadienă.

Aşa cum s-a arătat, liantul trebuie să confere catalizatorului rezistenţa mecanică necesară. S-a stabilit că, introducînd în catalizator 50% ilmenit, rezistenţa mecanică creşte, ajungînd să confere catalizatorului o rezistenţă la abraziune de 94%. Cel mai puţin rezistent este catalizatorul cu 10% ilmenit. Rezistenţa la sfărîmare a fost în jur de 2 kg/granulă

de catalizator cu dimensiunile ⌀3 mm și lungimea = 3 mm, comparabilă cu rezistența granulelor cu aceleași dimensiuni de catalizator K-16, acesta din urmă fiind considerat foarte rezistent.

Concluzii

S-a verificat influența diferiților lianți asupra activității și rezistenței mecanice a catalizatorului pe bază de Bi-W întrebuințat la dehidrogenarea oxidativă a butenelor.

Lianții folosiți influențează negativ asupra activității catalizatorului, influența cea mai mică avînd-o ilmenitul.

Randamentele maxime s-au obținut pe catalizatorul cu 20% ilmenit, și anume 48,3%, la viteza volumetrică de 600 l/l h, temperatură = 530°C, raport butenă: abur = 1:4 mol, raport butenă: oxigen = 1:0,7 mol.

Mărirea cantității de ilmenit duce la creșterea rezistenței mecanice și la scăderea activității catalizatorului. La 20% ilmenit rezistența mecanică este de 2 kg/granulă.

Cantitatea de 20% ilmenit în catalizator este suficientă pentru a conferi catalizatorului atît activitate cît și rezistență mecanică bună.

Bibliografie

1. Stănciulescu, M. În: Rev. chim., **15**, nr. 8, 1964, p. 478–482
2. * * * Patent S.U.A. nr. 3110746.
3. * * * Patent S.U.A. nr. 2991322.
4. * * * Patent. U.R.S.S. nr. 179304.
5. Kolobihin, V. A. și Gavrilova, F. K. În: Neftehimiia, nr. 6, 1965, p. 820.
6. Țailingold, A. L. și Tiureaev, I. I. În: Him. prom. nr. 9, 1965, p. 7 (647).
7. Boguslavski, E. A. și Iukelson, I. I. În: Neftehimiia, nr. 1, 1966, p. 80.
8. * * * În: Chemical Week, nr. 22, 1966, p. 113 (Bul. ref. Petrochimie, **11**, 1966).
9. * * * În: Oil. Gas. J., **66**, nr. 7, 1967, p. 118.
10. Alexeeva, K. B. și Nikonova, B. I. În: Neftehimiia, nr. 5, 1966, p. 720.

RECENZIE

M. BONTA, I. CORNEA, și N. MATEESCU: **„Adezivi sintetici moderni"** Editura tehnică, București, 1967, 303 p., 35 fig., 19 tab., format 200 × 130.

Producția adezivilor sintetici a cunoscut o dezvoltare rapidă o dată cu apariția și răspîndirea unor noi tipuri de cauciucuri și materiale plastice, datorită cărora s-au lărgit mult atît fabricația adezivilor cît și domeniile lor de aplicare. Faptul este cu totul explicabil dacă se ține seamă că noile produse prezentau unele din calitățile absente total sau parțial la adezivii fabricați anterior. Condițiile mereu mai exigente impuse de tehnica modernă au dus la folosirea celor mai variate materii prime care să asigure îmbinări adezive cît mai rezistente, în cele mai dificile condiții de exploatare. În prezent s-au realizat și se utilizează curent adezivi care suportă variații mari de umiditate, temperatură, medii agresive, păstrînd o foarte bună rezistență, uneori chiar superioară rezistenței ansamblului. Calitățile îmbinării adezive în comparație cu alte metode de îmbinare au dus la posibilitatea rezolvării unor probleme tehnice dificile. Sînt unele domenii în care adezivii au exclus alte procedee, realizîndu-se numai cu ajutorul acestora asamblări de materiale de natură diferită, sau elemente de construcție deosebit de rezistente la solicitări mecanice, termice etc.

Aceste multiple calități ale diverșilor adezivi produși în timpul din urmă, au dus la folosirea lor curentă în cele mai variate industrii. De la aeronautică și aparate electronice fine, pînă la industria ambalajelor și hîrtiilor abrazive, adezivii au ocupat un loc important. Diversitatea mare de domenii ridică și o diversitate mare de probleme, care la rîndul lor impun adoptarea unor soluții mult diferite. Pentru a răspunde tuturor acestor necesități produsele livrate de industria adezivilor se bazează pe recepturi de fabricație mult deosebite între ele, stabilite în urma unor cercetări minuțioase. Dar pentru reușita unei îmbinări rezistente cu adezivi sînt necesare adoptarea unor anumite tehnici. Cel mai bun produs aplicat în mod necorespunzător duce la o îmbinare adezivă slabă. Pregătirea suprafeței și modul de aplicare a adezivului variază mult de la caz la caz în funcție de natura materialelor care trebuie îmbinate. Tehnica aplicării adezivului presupune cele mai diferite metode, printre care și pulverizarea în straturi succesive (uneori în duza de pulverizare are loc și amestecarea unor componente).

Pentru a răspunde tuturor acestor probleme atît de variate s-a editat prezenta carte, care are meritul de a fi cuprins atît aspectele fabricației adezivilor, cît și cele ale aplicării lor. Pentru prima dată în literatura noastră sînt expuse pe larg aspectele teoretice legate de fenomenul de adeziune. Fără a depăși un nivel mediu-superior în această parte a cărții se dau elemente de bază pentru o bună cunoaștere a proceselor care au loc și pentru fixarea noțiunilor respective.

Descriind tipurile de adezivi sînt prezentate materiile prime folosite, modul de obținere, precum și indicații asupra recepturilor adoptate. La fiecare tip de adeziv se subliniază calitățile sale, din care rezultă domeniile de aplicare. Este bine că s-au evidențiat acele tipuri de adezivi fabricați în țară și influența anumitor constituienți ai recepturilor. Deși cei interesați în fabricarea adezivilor nu vor găsi răspuns în carte la toate. problemele ridicate de fabricație, vor găsi în schimb informații utile pentru aplicare.

Pentru alegerea celui mai adecvat adeziv în fiecare caz din practică este necesar a fi bine cunoscute anumite criterii de alegere și factorii care determină caracteristicile îmbinării. Sînt trecute în revistă toate aceste aspecte ale căror rol este hotărîtor pentru reușita îmbinării adezive. Capitole speciale consacrate fiecărui domeniu important în care se folosesc adezivi întregesc materialul expus. Sînt date multiple indicații pentru utilizarea adezivilor în cele mai variate condiții, alături de exemplificări de aplicare. Este bine că se expun metodele de caracterizare a adezivilor și cele de încercare a îmbinărilor adezive prevăzute în standarde.

I. Lazăr şi I. Ursu*

ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII PRODUSELOR LA UZINELE DE PRODUSE SODICE

Fabricarea unor produse cu caracteristici calitativ superioare constituie una dintre cele mai pregnante cerinţe ale vieţii moderne, o condiţie esenţială a progresului tehnic. Calitatea superioară a produselor reprezintă obiectivul central al activităţii economice, o importantă problemă de stat, care derivă din sarcinile trasate de Congresul al IX-lea al P.C.R.

Produsele de sodă calcinată, sodă caustică, bicarbonat de sodiu, ionosil au ajuns să se bucure de aprecierea unanimă a consumatorilor. Aceasta reprezintă rodul unei stăruitoare şi îndelungate munci de studiu şi cercetare, în care au fost antrenaţi inginerii, tehnicienii şi operatorii chimişti care deservesc punctele-cheie ale proceselor tehnologice.

Soda calcinată, caracterizată prin conţinutul în carbonat de sodiu, trebuie să fie obţinută cu un conţinut cît mai redus de impurităţi de clorură de sodiu şi oxizi de fier.

Complexul de măsuri luat pentru satisfacerea acestui deziderat prevedea:

a) pentru reducerea conţinutului în clorură de sodiu;

— perfecţionarea procesului de carbonatare-precipitare, care a făcut posibilă obţinerea unui bicarbonat de sodiu cu cristale mari, uşor de filtrat şi spălat;

— îmbunătăţirea sistemului de spălare a bicarbonatului de sodiu pe filtru;

b) pentru reducerea conţinutului în oxizi de fier.

Cercetările au fost dirijate spre studierea celor două cauze care determină apariţia fierului, a efectelor de coroziune şi de eroziune a suprafeţelor metalice ale aparaturii.

Dacă problema reducerii conţinutului de clorură de sodiu în produsul finit nu a constituit o dificultate, totul reducîndu-se la respectarea tehnologiei de fabricaţie, reducerea conţinutului de oxizi de fier a impus studierea fenomenului şi luarea de măsuri radicale.

În general, se disting două tipuri de coroziune:

— coroziune chimică, tipică acţiunii gazelor uscate şi mediilor lichide de neelectroliţi asupra metalului;

— coroziune electrochimică produsă prin acţiunea soluţiilor de electroliţi asupra metalului.

După unii autori, explicaţia coroziunii electrochimice în mediu alcalin constă în aceea că se produce o depolarizare cu oxigen, procesul catodic al reacţiei electrochimice decurgînd cu reducerea oxigenului şi formarea ionilor de oxidril.

Viteza procesului de coroziune la depolarizarea cu oxigen este proporţională cu viteza de pătrundere a oxigenului, din gaze, la suprafaţa catodului şi cu valoarea supratensiunii oxigenului.

În acelaşi timp, anodul difuzează ioni de fier, care cu ionii de oxidril dau hidroxid feros.

Influenţa oxigenului asupra fenomenului de coroziune îmbracă, deci, două aspecte:

a) ca depolarizant, permiţînd formarea ionilor de oxidril, şi această influenţă va fi cu atît mai mare cu cît concentraţia oxigenului dizolvat şi cu cît viteza de pătrundere a lui sînt mai mari;

b) oxidînd hidroxidul feros la hidroxid feric, înlătură din sistem ionii de fier, distrugînd, în felul, acesta, pelicula protectoare de hidroxid feros formată pe suprafaţa metalului.

Din lucrările de cercetare întreprinse rezultă că cinetica procesului de coroziune este accelerată de agitarea soluţiilor, cu alte cuvinte viteza de coroziune este cu atît mai mare cu cît agitarea este mai puternică, lucru care — în condiţiile practice de exploatare de la coloane — este creat prin barbotarea gazului de bioxid de carbon.

Paralel cu efectul de coroziune asupra aparaturii metalice, suspensia de bicarbonat de sodiu produce o erodare a acesteia, ceea ce duce la creşterea gradului de impurificare cu oxizi de fier.

Efectul negativ al coroziunii şi eroziunii nu se manifestă numai în impurificarea cu fier a produsului finit, ci şi în faptul că incrustează umplutura din diferite aparate, deranjînd funcţionarea acestora.

Cunoscînd cauzele care provoacă impurificarea cu oxizi de fier a sodei calcinate, s-a acţionat în două direcţii principale, şi anume:

a) menţinerea la o valoare cît mai scăzută a oxigenului în gazele de bioxid de carbon;

b) micşorarea efectului corosiv al acestuia.

Reducerea conţinutului de oxigen în gaze a fost realizată prin îmbunătăţirea procesului de ardere a calcarului în cuptoarele de var şi prin conducerea corectă a procesului de calcinare a bicarbonatului de sodiu brut, astfel încît conţinutul de oxigen în gazele de bioxid de carbon să nu depăşească 0,8%.

Dacă menţinerea oxigenului în gaze la valori mici nu ar ridica probleme tehnice deosebite, micşorarea

* Lucrări prezentate la cea de-a VIII-a Consfătuire a comisiei de tehnologie chimică anorganică de la Ocna Mureş.

efectului corosiv al acestuia s-a dovedit dificilă. Ea a obligat să se acționeze concomitent în mai multe direcții, cu atît mai mult cu cît efectul corosiv reprezenta însumarea acțiunii coroziunii chimice și electrochimice. În acest sens, uzina a luat o serie de măsuri, dintre care se amintesc:

— Protejarea suprafețelor metalice ale aparaturii prin pasivizarea lor, utilizînd ape amoniacale sulfuroase, sulfură de sodiu sau polisulfuri, fabricate prin dizolvarea sulfului în leșie caustică;

— Dirijarea leșiei din coloana proaspăt spălată spre decarbonator atîta timp cît conține oxizi de fier în cantitate inacceptabilă;

— Echiparea coloanelor de decarbonatare-precipitare cu țevi din oțel protejate anticorosiv.

Inițial au fost utilizate țevi din oțel bachelitizate, însă acestea nu s-au comporatat satisfăcător din cauza erodării peliculei de bachelită.

În prezent s-a trecut la echiparea coloanelor de țevi de oțel emailate, la care pînă în prezent nu s-a observat o înrăutățire a regimului termic, față de coloanele echipate cu țevi de fontă sau țevi de oțel bachelitizate. Țevile de oțel emailate sînt mult mai durabile — față de cele bachelitizate — fapt observat după o perioadă de funcționare de peste un an.

— Dezincrustarea (spălarea) dirijată a coloanelor de decarabonatare după funcționarea ca coloană de precipitare a unui ciclu normal.

Metoda de dezincrustare (spălare) a fost adoptată ca urmare a unor cercetări din care a rezultat că după circa 12 ore de funcționare, ca coloană de spălare, suprafața metalică curată este supusă acțiunii depolarizante a oxigenului. Ca urmare, s-a adoptat ca regim de spălare alimentarea coloanei (în timpul spălării) cu gaze de bioxid de carbon de 40% la baza coloanei timp de 4 ore, după care gazele se suflă numai la mijlocul coloanei. Prin această măsură, suprafața metalică supusă coroziunii se reduce cu aproape 70%.

Concretizînd cele redate mai sus, pentru obținerea unei sode calcinate superioare este necesar să se respecte următoarele:

— exploatarea corectă a cuptoarelor de var și a calcinatoarelor de bicarbonat pentru ca gazele obținute să aibă un conținut de oxigen cît mai scăzut;

— o funcționare echilibrată a secției de sodă calcinată prin armonizarea tuturor fazelor de fabricație;

— dozarea constantă și uniformă în circuitul de fabricație a apelor amoniacale sulfuroase sau a sulfurii de sodiu, cu scopul menținerii în circuitul de fabricație a unui exces de hidrogen sulfurat între 0,1 și 0,2 DN/20;

— dirijarea leșiei din coloana proaspăt spălată spre decarbonator, deoarece în primele 4—5 ore conținutul în oxizi de fier al acestei leșii este mare;

— echiparea coloanelor cu țevi de răcire protejate anticorosiv;

— exploatarea corectă a coloanei în timpul spălării, deoarece 60—65% din totalul oxizilor de fier care impurifică produsul finit provin din leșia provenită din coloana care funcționează drept carbonator (perioada de spălare).

Soda caustică obținută prin caustificarea carbonatului de sodiu cu un conținut de 98% NaOH trebuie să facă eforturi ca să se mențină pe piață, alături de soda caustică obținută prin electroliză la o puritate de 99% NaOH. Îmbunătățirea calității sodei caustice prezintă un deziderat care se impune a fi rezolvat, cu atît mai mult cu cît literatura de specialitate arată că, din punct de vedere teoretic, soda caustică obținută prin caustificare poate fi purificată pînă la un procent care să depășească 98% NaOH.

Rezolvarea problemei constă în decantarea integrală a carbonatului de calciu format în timpul caustificării și îndepărtarea totală a sărurilor cu ion comun sodiului, aflate în leșie în timpul concentrării.

Decantarea rapidă a precipitatului de carbonat de calciu și purificarea înaintată a leșiilor de sodă caustică au o importanță deosebită pentru desfășurarea corectă a procesului tehnologic și pentru crearea posibilităților de eliminare avansată a sărurilor, pe măsura concentrării leșiei, și, în consecință, pentru calitatea finală a produsului.

Literatura de specialitate indică, iar experiențele de laborator și practica industrială au confirmat influența temperaturii de ardere a varului asupra vitezei de decantare a carbonatului de calciu.

Precipitatul de carbonat de calciu obținut din varul ars la temperaturi inferioare este macrogranular. O leșie caustică preparată cu var ars la 900°C decantează cu o viteză de 220—240 mm/5 min, pe cîtă vreme o leșie preparată cu var ars la 1 000°C decantează cu o viteză de 50 mm/5 min, viteza de decantare reducîndu-se și mai mult în cazul unei leșii preparate cu var ars la 1 100°C.

S-a observat o strînsă legătură între capacitatea de reacție a varului și viteza de sedimentare a carbonatului de calciu. Leșia preparată cu var cu capacitate mare de reacție, ars la 900°C, are o viteză de decantare de 15—20 ori mai mare decît viteza de decantare a unei leșii preparate cu var ars la 1 100°C. Această constatare impune o urmărire strictă a regimului de ardere la cuptoarele de var, insistîndu-se asupra uniformității șarjei calcar-cocs, asupra uniformității granulometrice a calcarului, asupra funcționării tehnologice cît mai uniforme, evitînd depășirea temperaturii în zona de ardere. Prelungirea timpului de ardere nu înrăutățește capacitatea de reacție. Aceasta este influențată în mare măsură, însă, de prezența impurităților în calcar și, în mod deosebit, de clorura de sodiu și de hidroxidul de sodiu. Constatarea a impus ca resturile varului nears rezultat din Kobele de caustificare să nu poată fi arse din nou în cuptoare înainte de a fi spălate cu apă, ceea ce impune trecerea lor prin tobele de stins varul pentru secția de bicarbonat de sodiu brut.

Viteza de sedimentare a carbonatului de calciu mai este încă influențată de durata procesului de caustificare și de deficitul de var în leșia caustificată.

S-a apreciat însă că deși excedentul de sodă se separă la evaporare și se returnează în proces, procedeul de caustificare cu deficit de var creează greutăți în exploatare, este mai puțin economic și îngreuiază separarea avansată a sărurilor în leșia concentrată.

În ceea ce privește durata procesului de caustificare, avînd în vedere necesitatea obținerii unui randament de caustificare maxim și ținînd seamă că la o durată mai lungă a procesului de caustificare viteza

de sedimentare este suficient de mare, s-a acceptat trei ore ca timp de durată a caustificării.

Prezența bicarbonatului de sodiu influențează negativ decantarea. Pentru aceasta leșia de sodă obținută de la decarbonator se amestecă permanent și uniform cu cantitatea corespunzătoare de leșie returnată, astfel încît tot bicarbonatul să fie transformat în carbonat de sodiu de către hidroxidul conținut.

Alte condiții care influențează favorabil viteza de decantare sînt:

— prepararea leșiei de sodă caustifică cu var ars în loc de lapte de var;

— folosirea unui var ars proaspăt;

— folosirea unui var cu conținut mic de magneziu.

Primele două condiții sînt realizate « a priori » prin folosirea la caustificare a varului ars proaspăt.

În ceea ce privește conținutul de magneziu, calcarul folosit de uzinele de sodă are un conținut destul de redus, variind între 0,1 și 0,3% bioxid de magneziu, care nu se manifestă în mod deosebit asupra vitezei de decantare.

Decantarea este cu atît mai completă cu cît este mai ridicată temperatura procesului de caustificare și cu cît soluția este mai diluată.

Prima condiție este îndeplinită prin conducerea procesului de caustificare la o temperatură apropiată de 100—102°C.

Cea de-a doua condiție nu poate fi admisă din motive de economicitate, și îmbunătățirea în continuare a vitezei de decantare pe seama celorlalți factori, concomitent cu creșterea concentrației leșiilor diluate, constituie o rezervă importantă pentru micșorarea consumului specific de abur pe tona de sodă caustică solidă.

Mărirea vitezei de decantare a precipitatului de carbonat de calciu și limpezirea înaintată a leșiei diluate au constituit o etapă esențială în acțiunea de îmbunătățire a calității sodei caustice, dar nu a fost etapa cea mai grea. Partea cea mai importantă și cea mai dificilă a acțiunii de îmbunătățire a calității a constituitui-o purificarea leșiei concentrate.

Cercetările de laborator au stabilit condițiile de concentrație și de temperatură la care sărurile, avînd ion comun cu hidroxidul de sodiu, aflate în soluție se separă în fază solidă.

Cercetarea sistemului cuaternar de săruri Na_2SO_4 — Na_2CO_3 — NaCl — NaOH în solvent apă arată că solubilitatea sulfatului de sodiu scade sub influența hidroxidului de sodiu, mai puțin accentuat însă în soluțiile saturate cu NaCl, decît în soluțiile pure de hidroxid de sodiu; dacă prezența NaCl în soluțiile de hidroxid de sodiu reduce solubilitatea Na_2CO_3, în schimb, solubilitatea Na_2SO_4 crește; de asemenea se observă că NaCl este compusul care influențează în timpul concentrării solubilitatea celorlalte săruri de sodiu prezente în soluția de hidroxid de sodiu, fără ca solubilitatea lui să fie influențată.

Date fiind aceste constatări, precum și importanța reducerii NaCl în produsul finit — soda caustică, sub 0,5% — a reieșit necesitatea eliminării NaCl încă de la începutul procesului, deoarece în timpul concentrării leșiei acest lucru nu mai este posibil.

Eliminarea se face la separarea bicarbonatului de sodiu pe filtre, prin spălare înaintată cu un debit mărit de apă și prin eliminarea cît mai avansată a umidității din bicarbonat. Prin acest procedeu se obține o scădere a conținutului de clorură de sodiu în bicarbonatul de sodiu brut sub 0,25% ceea ce echivalează cu un conținut de NaCl, în produsul finit, de 0,35—0,40%, deci sub limita admisă pentru soda caustică de calitate superioară.

Din cele menționate, s-a văzut că solubilitatea sărurilor cu ion comun, aflat în soluție, scade prin concentrare. Același efect se obține însă și prin răcirea soluției, cu singura observație, că la o răcire prea intensă, creșterea viscozității crează dificultăți la depunere, pe lîngă faptul că o dată cu cristalele de clorură, carbonat și sulfat de sodiu, se depun și mari cantități de cristale de hidroxid de sodiu. Uzinele au adoptat răcirea leșiilor caustice după treapta a III-a de evaporare (conc. 48—49% NaOH), de la o temperatură de 95—100°C la 65—70°C, cînd produsul obținut corespunde condițiilor impuse pentru calitatea superioară.

În ceea ce privește adaosul de sulfat de sodiu în circuitul leșiei caustificate, de la tobe pînă la preîncălzitoarele stației de evaporare, fără a se modifica această tehnologie, s-a acordat însă o mai mare atenție respectării dozii de 6—7 DN/20.

Culoarea sodei caustice obținute poate fi uneori verde închis alteori ușor roșiatică.

Culoarea verde se datorește oxidării incomplete a fierului și prezenței altor impurități, datorită temperaturii prea coborîte în ultima căldare; nuanța roșie arată o decantare insuficientă.

Fierberea îndelungată, cu decantarea interioară liniștită, constituie o condiție indispensabilă pentru obținerea unui produs alb de calitate superioară.

Prezența manganului sub formă de manganat de sodiu dă o nuanță de verde murdar. Pentru a se evita apariția acestei culori se adaogă sulf în topitura de sodă caustică. Adaosul unei cantități prea mari de sulf, face ca soda caustică să capete o nuanță galben-roșiatică din cauza formării sulfurii de sodiu.

Datorită îmbunătățirii tehnologiei de fabricație și prin o funcționare uniformă timp îndelungat, s-a putut obține sodă caustică avînd următoarea compoziție: NaOH = 98,8% — Na_2CO_3 = 0,53% — NaCl = 0,30%, compoziție care corespunde sodei caustice de calitate superioară.

A. Mascaş, V. Duma, D. Goidea şi N. Merjanov

Grafitizarea negrului de fum indigen

Ţara noastră dispune de o puternică industrie producătoare de negru de fum, industrie încă în plină dezvoltare. Aspectele valorificării acestui produs sînt multiple, unul dintre cei mai mari consumatori fiind industria de anvelope de cauciuc.

În ultimul timp, datorită dezvoltării industriale multilaterale a ţării, în multe unităţi rezultă negrul de fum ca subprodus. Necesitatea valorificării lui apare tot mai acută, aceasta putîndu-se realiza, printre altele, prin prelucrare la grafit.

O primă şi importantă utilizare a negrului de fum grafitizat ar putea-o constitui folosirea lui ca moderator de neutroni în construcţia reactoarelor nucleare. Puritatea înaintată a negrului de fum permite obţinerea unui grafit practic lipsit de impurităţi, apt pentru utilizări în tehnica nucleară.

Negrul de fum grafitizat este utilizabil de asemenea în industria electrotehnică, pentru perii colectoare, în industria clorosodicelor, pentru anozi la electroliza clorurii de sodiu, în turnătorii, la confecţionarea formelor, în industria creioanelor, în diferite industrii, pentru piese şi chituri anticorosive etc.

Toate acestea fac actuală problema grafitizării negrului de fum indigen.

În literatura de specialitate se clasifică negrul de fum ca un material slab grafitizabil [1—9].

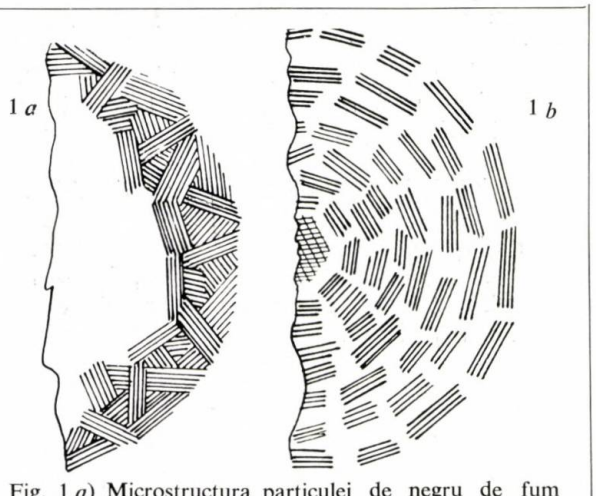


Fig. 1 *a*) Microstructura particulei de negru de fum (Riley).
Fig. 1 *b*) Microstructura particulei de negru de fum (Donnet).

Lucrările lui Warren, Schaeffer, Smith şi Polley, Austin, Alexander, Franklin, Akamatu şi Riley [10] au permis formarea unei imagini destul de precise despre structura internă a negrului de fum.

În cea mai mare parte, atomii de carbon conţinuţi în particulă sînt aranjaţi în cristalite conţinînd în medie trei-patru planuri reticulare paralele, dispuse turbostratic şi a căror echidistanţă este sensibil egală cu 3,5 Å. În fiecare plan, atomii de carbon sînt dispuşi în vîrfurile unor hexagoane identice cu cele întîlnite în planurile grafitului, distanţa carbon-carbon fiind egală cu 1,42 Å. O parte a carbonului nu este prins în această structură, el constituind aşa-numitul carbon « neorientat », « dezordonat » sau « amorf ». Cantitatea de carbon « amorf » în particula de negru diferă de la un tip la altul, depăşind în unele cazuri 25%.

În figura 1 este prezentată schema prezumptivă a secţiunii unei particule de negru de fum.

Prin studii sistematice la microscopul electronic asupra negrului de fum parţial oxidat, Donnet, Bouland şi Jaeger [10] au ajuns la concluzia că în cazul tipurilor de negru de fum termice cristalitele sînt dispuse în straturi concentrice şi în poziţii paralele cu suprafaţa. Din punct de vedere structural, însă, şi în acest caz fac parte din tipurile de carbon turbostratificat (fig. 1*a*).

În general, carbonul turbostratic are proprietatea de a se transforma în grafit, cînd este supus la temperaturi suficient de ridicate [11]. Sub efectul tratamentului la temperaturi crescînde, straturile (planurile) se reorientează, se rearanjează. Trebuie admis că pentru a fi posibilă această rearanjare, coeziunea între straturile particulelor trebuie să poată fi depăşită de energia termică primită de sistem prin încălzire. În carbonul « negrafitizabil » coeziunea dintre straturi este atît de mare încît face imposibilă alunecarea lor unul faţă de altul.

În cazul negrului de fum, coeziunea între straturile cristalitelor şi între cristalite diferă de la un tip la altul, fiind în strînsă legătură cu structura secundară a acestuia (tendinţa de înlănţuire ireversibilă).

În lucrarea de faţă sînt prezentate încercările de grafitare a principalelor tipuri de negru de fum indigen, efectuate în cadrul institutului « Chimigaz » Mediaş şi rezultatele obţinute.

Partea experimentală

Încercările de grafitizare au fost efectuate într-un cuptor electric tip Acheson (fig. 2), cu un volum util de circa 1 m^3.

Cuptorul a fost alimentat de la un autotransformator de 50 kVA.

În cadrul primelor experienţe, între electrozii cuptorului s-au introdus calupuri de negru de fum de 50 × 50 × 100 mm, presate cu liant şi pretratate termic la 900—1 000°C, pentru carbonizarea liantului. Ca material de izolaţie termică şi electrică s-a folosit negru de fum în stare pulverulentă, date fiind valorile mici ale conductibilităţii lui termice şi electrice.

Rezultatele obţinute reproductibil au arătat că probele presate supuse tratamentului termic nu s-au grafitizat. În schimb, pe suprafeţele lor a aderat negrul de fum de împachetaj (de izolaţie), grafitizat practic total. De asemenea, pe tubul vizor, din grafit, folosit pentru măsurarea temperaturii în cuptor, a aderat negru de fum grafitizat, acest fenomen avînd loc pînă aproape de peretele lateral al cuptorului, deci în zona cu temperatură relativ mai coborîtă. În figura 3 este redat un aspect din cuptorul de grafitare, în urma tratamentului termic.

Electronogramele din figurile 4A, obţinute prin difracţie de electroni, ilustrează gradul redus de grafitare al probei presate şi gradul înaintat de grafitizare al negrului de fum nepresat, din imediata vecinătate a probelor presate şi, respectiv, a tubului vizor.

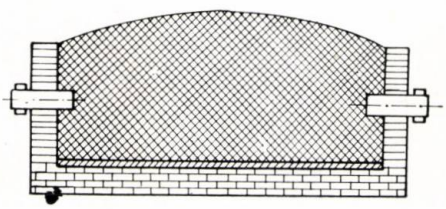


Fig. 2. Cuptorul de grafitizare.

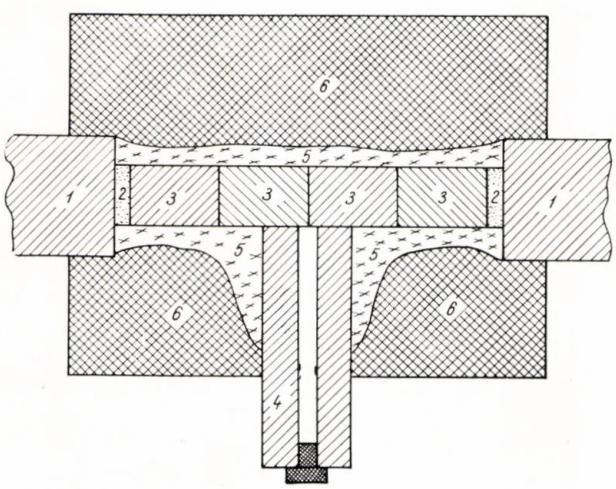


Fig. 3. Aspectul în cuptorul de grafitizare în urma tratamentului termic:

1 — electrozii cuptorului; *2* — grafit praf; *3* — probe din negru de fum presat cu liant; *4* — tub vizor; *5* — negru de fum grafitat; *6* — negru de fum pentru izolare.

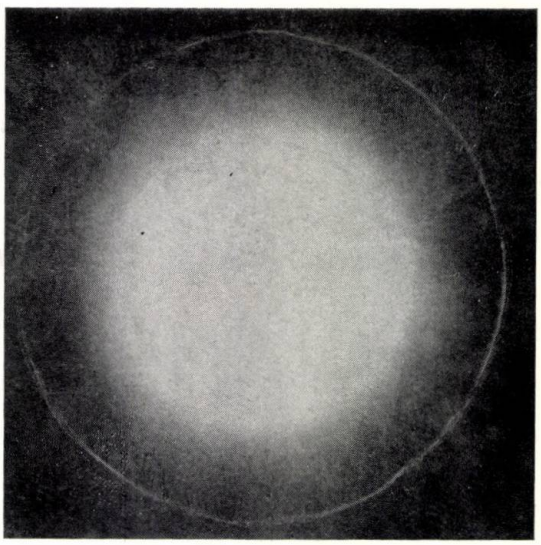


Fig. 4. A. *a*. Negru de fum «Metanex» netratat pentru grafitizare.

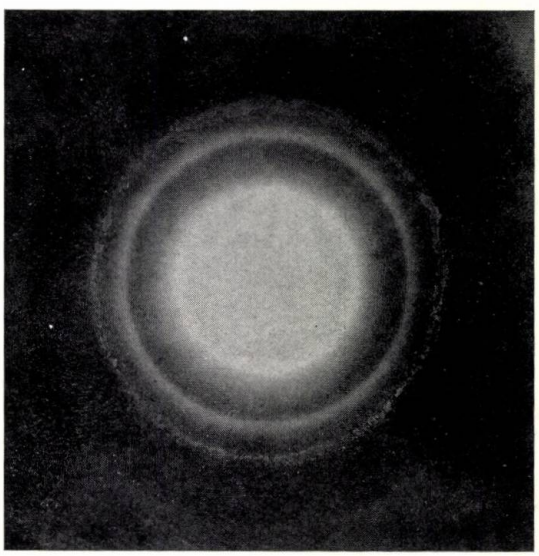


Fig. 4 A. *b*. Negru de fum presat cu liant, tratat pentru grafitizare.

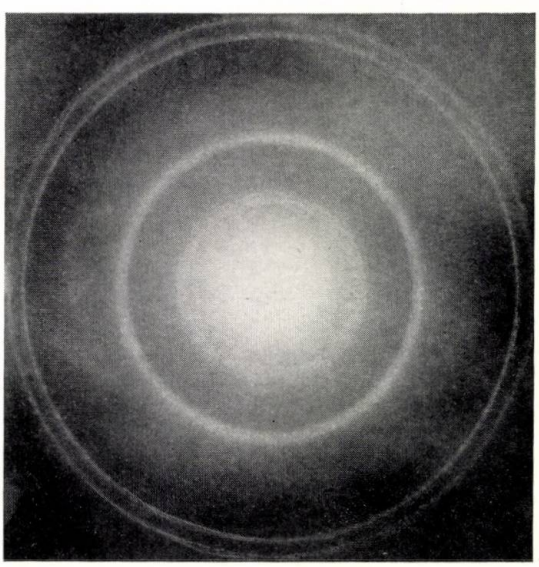


Fig. 4 A. *c*. Negru de fum de împachetaj, aderat la proba presată, în timpul tratamentului termic.

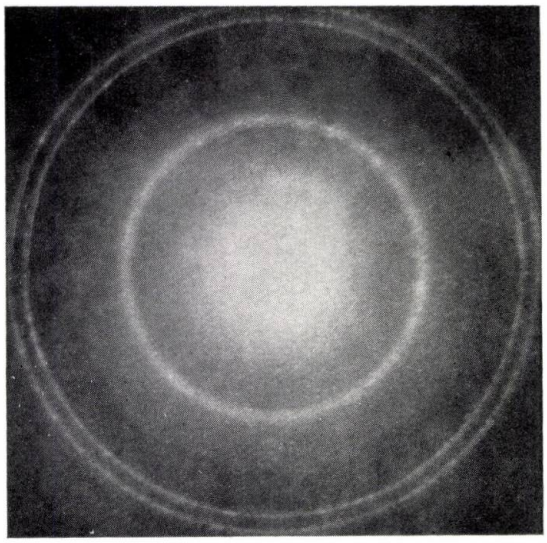


Fig. 4. A. *d.* Negru de fum de împachetaj, aderat la tubul vizor, în timpul tratamentului termic.

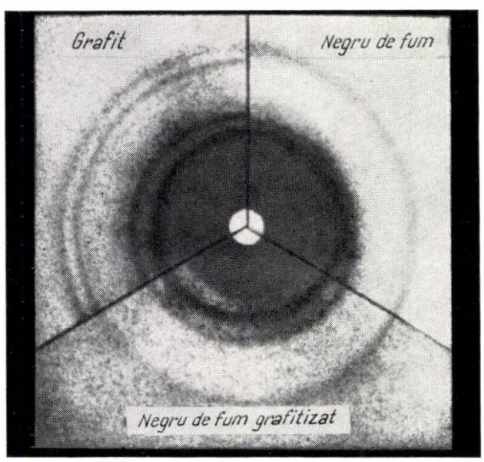


Fig. 4. A. *e.* Grafit, negru de fum, negru de fum grafitizat (18).

Din analiza acestor rezultate s-a tras concluzia că negrul de fum nepresat se grafitizează mai ușor. În consecință, experiențele ulterioare s-au axat pe stabilirea unei tehnologii pentru grafitizarea negrului de fum nepresat.

Au fost luați în studiu următorii parametri: materia primă, adaosuri cu efect catalitic, temperatura, regimul de încălzire și durata tratamentului termic.

Materia primă

a. *Tipul de negru de fum.* Au fost luate în considerație următoarele tipuri de negru de fum indigen: « Metanex », « Carbomet » și « R 300 ».

Pentru aprecieri comparative s-au supus tratamentului termic, simultan, eșantioane din cele trei tipuri de negru de fum.

S-a constatat că, în aceleași condiții de tratament termic, negrul de fum « Metanex » prezintă o grafitizare de 80—90%, « R 300» circa 70—80%, iar « Carbomet » circa 40—50%.

În figurile 4B sînt prezentate electronograme comparative, din care rezultă evident tendința de

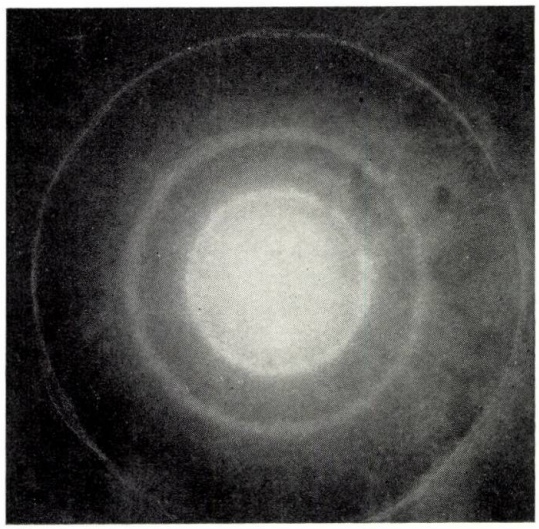


Fig. 4 B. *a.* Negru de fum « Carbomet » tratat termic. Grafitizare 40—50%.

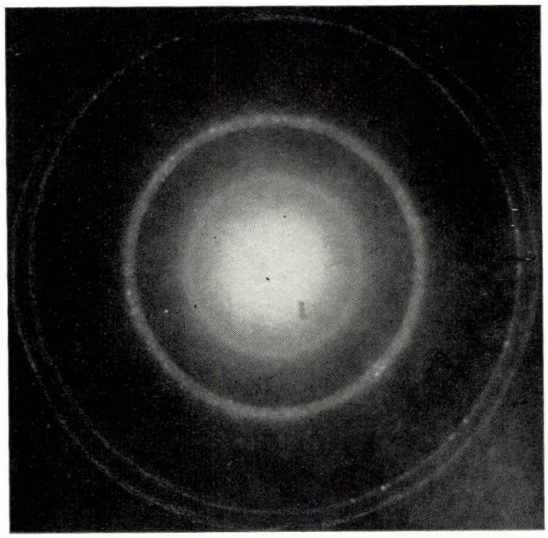


Fig. 4. B. *b.* Negru de fum « R 300» tratat termic. Grafitizare 70—80%.

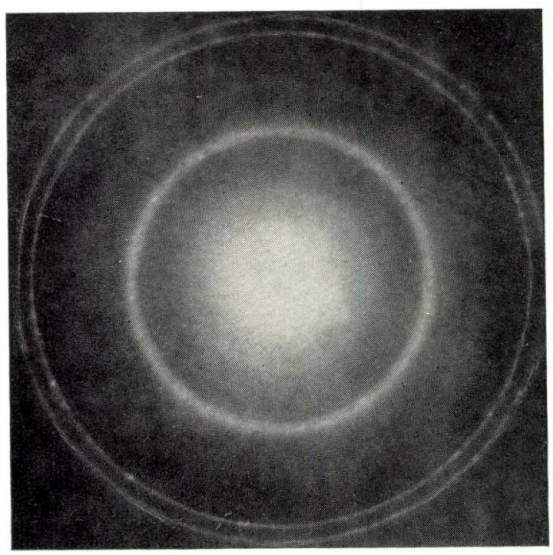


Fig. 4. B. *c.* Negru de fum « Metanex » tratat termic. Grafitizare 80—90%.

grafitare mai avansată a negrului de fum tip « Metanex ».

Interpretarea acestor rezultate trebuie să țină seamă atît de mărimea particulei de negru de fum, cît și de structura secundară a acestuia.

În literatura de specialitate se arată că tipurile de negru de fum numite « termice » se grafitizează relativ mai ușor decît alte tipuri de negru de fum [12]. Comparativ cu celelalte tipuri, aceste tipuri au particula mare. Totuși, literatura indică un grad de grafitizare scăzut, chiar la tratamente termice la 3 000°C, și în cazul tipurilor de negru de fum cu particula cea mai mare [3, 6, 7].

Din acest motiv, se consideră că în afară de mărimea particulei trebuie luată în considerație și structura secundară a tipului de negru de fum.

Se știe că tipurile de negru de fum termice au particulă mare și structură secundară joasă [13]. Negrul de fum indigen tip « Metanex » este un negru de disociere termică, cu particulă mare. Spre deosebire însă de alte tipuri termice de negru de fum, are structură secundară peste mijlocie (indice de structură 138). În diagrama din figura 5 este indicată încadrarea negrului de fum « Metanex » în raport cu alte tipuri de negru, din punctul de vedere al suprafeței specifice, al adsorbției de ulei și al indicelui de structură, iar în figurile 5*a* și 5*b*, sînt prezentate microfotografii ale negrului de fum « Metanex » și, respectiv, « Carbomet ».

Din fenomenele observate experimental și din aspectele prezentate pare a rezulta că asupra grafitabilizării negrului de fum au influență atît mărimea particulei, cît și indicele de structură. Explicația ar fi următoarea: tipurile de negru de fum cu particulă mare se grafitează mai ușor datorită coeziunii mai slabe a planurilor cristalitelor [10]. Aceste tipuri de negru de fum însă se tasează puternic datorită structurii lor joase. Or, s-a constatat experimental, iar literatura de specialitate [14] confirmă, că grafitabilitatea scade cu gradul de tasare al negrului de fum. Negrul de fum tip « Metanex », avînd structură peste mijlocie, nu permite un grad de tasare înaintat. Pe de altă parte, ca tip de negru de fum termic, cu particula mare, are coeziunea cristalitelor redusă, ceea ce permite glisarea și reorientarea acestora sub influența tratamentului termic.

Tabela 1

INFLUENȚA SUPRAFEȚEI SPECIFICE ASUPRA GRAFITIZĂRII

Nr. crt.	Experiența	Adsorbție iod, %	Suprafață specifică, m^2/g	d_A, Å	Gradul de grafitizare
1	C 15/60	2,01	14,0	229	70
2	C 8/60	2,92	20,0	160	90
3	C 9/60	2,92	20,0	160	70
4	C 6/60	3,15	21,5	149	90
5	C VI/60	3,20	21,7	148	60—70
6	C 11/60	3,20	21,7	147	70—80
7	C 13/60	3,20	21,7	147	80—90
8	C IV/60	3,26	22,0	145	70
9	C 10/60	3,27	22,1	144	95
10	C 23/60	3,38	23,5	136	60—70
11	C 22/60	3,50	24,0	133	60—70
12	C 16/60	3,70	25,1	127	70
13	C IV/60	3,93	26,4	121	90
14	C 6/60	3,98	27,5	116	70—80

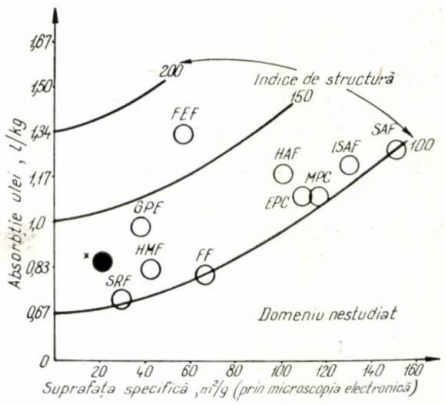


Fig. 5. Încadrarea negrului de fum « Metanex ».
* Metanex

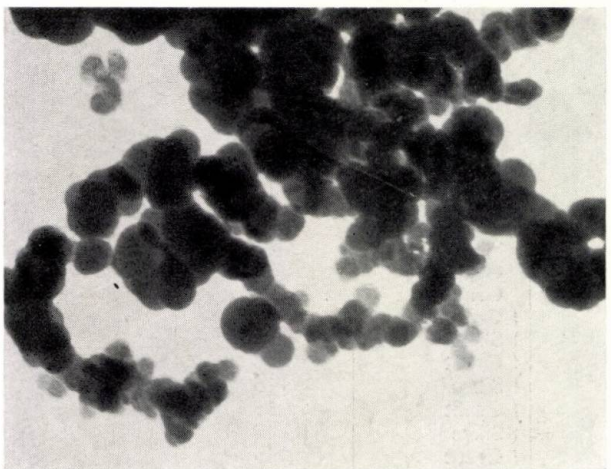


Fig. 5 *a*. Negru de fum « Metanex ». X 40 800.

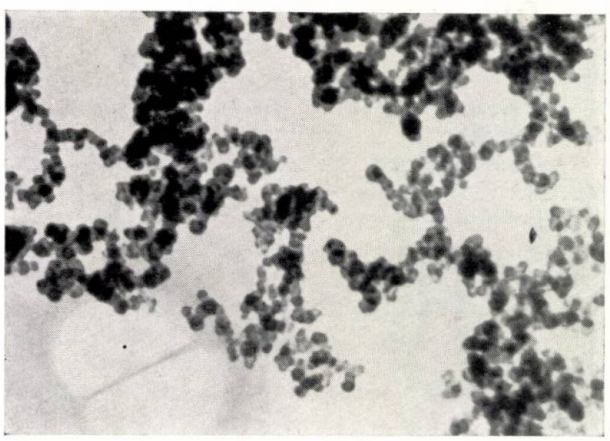


Fig. 5 *b*. Negru de fum « Carbomet ». X 40 800.

b. *Suprafața specifică*. S-a luat valoarea adsorbției de iod ca parametru care este funcție directă de suprafața specifică.

În tabela 1 sînt date rezultatele obținute prin tratarea termică a diferitor eșantioane de negru de fum « Metanex » cu suprafață specifică diferită, gradul de grafitizare fiind determinat prin difracție de electroni.

Analiza rezultatelor din tabelă arată că, în cazul tratării termice a negrului de fum « Metanex »,

valoarea suprafeței specifice, respectiv a diametrului particulei, în limitele experimentate, nu are rol hotărîtor asupra grafitării acestuia (experiența 4, respectiv 14, 8 și 13). Un rol mult mai important îl au condițiile în care se face tratamentul termic, după cum se va arăta în cele ce urmează.

Adaos cu efect catalitic

A fost încercată grafitizarea negrului de fum cu și fără adaosuri de silice, grafit praf și amestec de silice și grafit praf. În tabela 2 sînt date rezultatele obținute în cazul tratării termice a negrului de fum « Metanex » cu și fără adaos.

Tabela 2

INFLUENȚA ADAOSURILOR ASUPRA GRAFITIZĂRII

Nr. crt.	Natura adaosurilor	Cantitatea de adaos față de n.f., %	Gradul de grafitizare, %
1	Fără adaosuri	—	50
2	Silice	10	60—80
3	Silice	10	60—80
4	Silice	30	70—90
5	Silice	30	70—90
6	Silice	60	95
7	Grafit	15	70—90
8	Grafit	15	70—90
9	Grafit Silice	10 15	70—90
10	Grafit Silice	10 15	70—90
11	Grafit Silice	15 10	90
12	Grafit Silice	15 10	95

Din datele obținute rezultă următoarele:

— adaosurile de grafit și silice au acțiune favorabilă asupra grafitizării;

— gradul de grafitizare crește cu cantitatea de silice adăugată;

— adaosul de grafit are efect mai pronunțat asupra grafitizării decît silicea.

În privința influenței catalitice a adaosurilor de praf de grafit și de silice, este foarte probabil că există un efect de suprafață, particulele de praf de grafit constituind « germeni » de grafitizare pe care se depun, se orientează și cresc cristalitele din particula de negru de fum.

Chiar adaosul de silice (SiO_2) duce, în ultimă instanță, tot la formarea de « germeni » de grafitizare constituiți din grafit. În condițiile din cuptor pot avea loc reacții înlănțuite, cu formare de grafit după schema:

$$SiO_2 + 2C \xrightarrow{T \sim 1\,600^\circ C} Si + 2CO$$

$$Si + C \xrightarrow{1\,600 - 1\,900^\circ C} SiC$$

$$SiC \xrightarrow{2\,220^\circ C} C\ (grafit) + Si$$

$$Si + C \longrightarrow SiC\ etc.$$

Astfel, prin reacții consecutive ale siliciului cu carbonul, se obține carbură de siliciu, care se descompune cu formare de grafit, iar acesta va constitui « germen » de grafitizare.

Ținînd seamă de evoluția temperaturii în cuptor, zona de reacții se depărtează continuu dinspre centru spre margini, încît, la terminarea tratamentului termic, în zona centrală nu se mai găsește carbură de siliciu. Urmărindu-se prezența siliciului în grafitul obținut prin emisie în U.V., s-a constatat că practic acesta lipsește.

În condițiile de lucru, datorită temperaturii ridicate în zona centrală a cuptorului (fig. 7), este posibilă formarea de grafit și prin evaporarea și resublimarea unei părți a carbonului din această zonă, temperatura de evaporare a grafitului fiind $\sim 3\,540^\circ C$.

Mecanismul de migrare (glisare), de creștere și de orientare a cristalitelor din particula de negru de fum și factorii care favorizează acest lucru constituie încă o problemă care mai poate comporta discuții.

Studiile efectuate asupra aspectului structural al grafitizării [15] dezvoltat cu ajutorul metodelor de analiză cu raze X precizează că structura oricărui tip de carbon este lamelară ca a grafitului, elementul fundamental al structurii fiind întotdeauna un strat biperiodic, cu simetrie hexagonală. Fiecare particulă de carbon este formată dintr-o îngrămădire dezordonată de straturi elementare, al căror diametru este în general inferior celui din grafit. Se știe că cristalul de grafit este o îngrămădire ordonată de straturi atomice plane cu structură biperiodică tridimensională (fig. 6).

Apriori, aspectul structural al grafitizării ar consta într-o rearanjare ordonată a straturilor primitive aglomerate în dezordine. S-ar putea considera, deci, grafitizarea ca o formă destul de particulară de cristalizare, ale cărei stadii (evoluție) pot fi urmărite prin difracție de raze X.

Această schemă simplă de rearanjare a straturilor nu explică însă, unele aspecte, cum ar fi variația pronunțată a unor proprietăți fizice și chimice sub influența tratamentului termic, la temperaturi inferioare celei de începere a rearanjării straturilor. Aceasta face ca schema de rearanjare a straturilor să fie privită doar ca apropiată de procesul real.

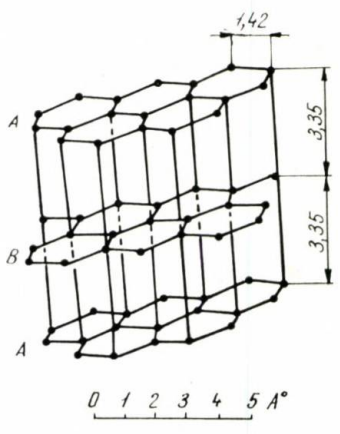


Fig. 6. Structura grafitului.

Modificările structurale produse prin tratamentul termic trebuie urmărite mult mai în intimitate, în însăşi structura cristalitelor.

Privită sub acest aspect, grafitizarea negrului de fum ar putea consta în:

a) eliminarea atomilor străini dintre cristalite, înţelegînd prin aceasta atomii de carbon «amorf», atomii de hidrogen, radicalii liberi etc., slăbind prin aceasta coeziunea între ele;

b) eliminarea defectelor «T» [15] în interiorul cristalitelor;

c) glisarea şi ordonarea cristalitelor într-un sistem hexagonal biperiodic tridimensional.

În cazul procesului de cristalizare, la cristalizarea obişnuită, energia cea mai mare este necesară formării germenului de cristalizare tridimensional şi nu creşterii acestuia [16].

Făcînd o analogie, rezultă că în cazul grafitizării, prezenţa «germenilor» de grafitizare va favoriza reorientarea cristalitelor, ele depunîndu-se pe «germenele» de grafit ca pe un suport. Acest aspect este confirmat şi de faptul că, deşi s-a tratat termic negru de fum în stare pulverulentă, s-a obţinut grafit sub formă de bloc compact.

Temperatura şi regimul de încălzire

S-a încercat măsurarea directă a temperaturii cu pirometrul optic de radiaţie (pentru 3 500°C). Din cauza ceţii care se formează în tubul vizor, a fost practic imposibilă măsurarea temperaturii reale.

Pentru a se aprecia temperatura în zona de grafitizare, s-au efectuat măsurători în timp, la diferite distanţe de la peretele cuptorului. În acest mod s-a obţinut atît o imagine a repartiţiei temperaturii în cuptor, cît şi a variaţiei ei în timp.

Diagramele din figurile 7 şi 7 *a* ilustrează rezultatele acestor măsurători.

Din diagrame rezultă că în centrul cuptorului temperatura creşte relativ repede, depăşind chiar valoarea de 3 000°C. În timp, repartiţia temperaturii în cuptor evoluează în sensul încălzirii negrului de fum dinspre centru spre margini. Pe măsură ce se încălzeşte, negrul de fum se degazează, fapt ce duce la creşterea conductibilităţii lui termice şi, implicit, la creşterea pierderilor de căldură. Drept consecinţă, scade într-o oarecare măsură nivelul temperaturii în centrul cuptorului.

Repartiţia temperaturii în cuptor este influenţată de asemenea de regimul de încărcare electrică a cuptorului (viteza de încălzire). Măsurători efectuate la încărcarea electrică lentă a cuptorului (viteza de încălzire mică) şi la încărcarea electrică rapidă au dus la concluzia că în centrul cuptorului se obţin temperaturi ridicate numai în cazul unei viteze mari de încălzire (încărcare electrică rapidă).

Diagrama din figura 8 arată aspectul repartiţiei temperaturii în cuptor la încălzire lentă şi, respectiv, rapidă. Curbele din diagramă au rezultat din diagrame de tipul celor din figurile 7 şi 7 *a*.

Natura curbelor se explică ţinînd cont că la viteze mici de încălzire se produce degazarea negrului de fum aproape simultan în întreaga masă, conductibilitatea sa termică creşte, şi ca urmare cresc şi pierderile de căldură, încît nu mai este posibilă obţinerea

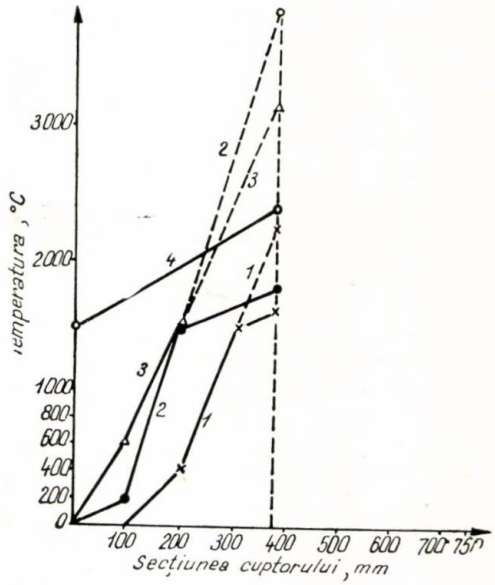


Fig. 7. Repartiţia temperaturii în cuptorul de grafitizare:

1—temperatura, funcţie de distanţa de la margine spre centrul cuptorului (măsurată), la 150 minute de la pornire; *2*—idem, la 300 minute; *3*—idem, la 360 minute; *4*—idem, la 25½ ore de la pornire; ——— temperatura probabilă în centrul miezului încărcăturii.

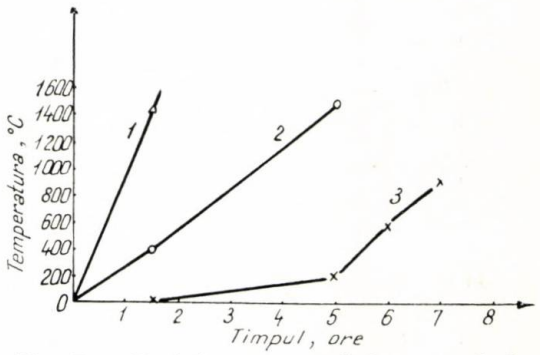


Fig. 7 *a*. Evoluţia temperaturii în cuptorul de grafitizare:

1—temperatura, funcţie de timp, la 100 mm distanţă de la peretele cuptorului spre centru; *2* — idem, la 200 mm; *3* — idem, la 300 mm.

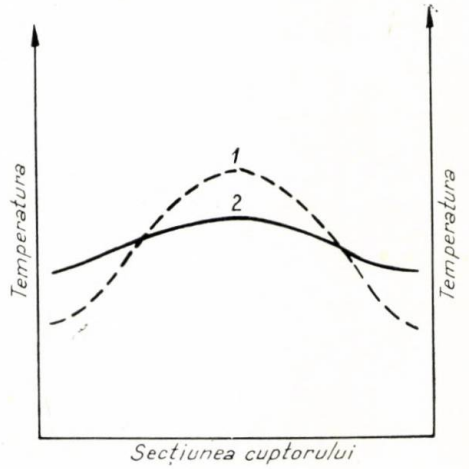


Fig. 8. Repartiţia probabilă a temperaturii în cuptor:

1 — în cazul unei încărcări electrice rapide; *2* — în cazul unei încărcări electrice lente.

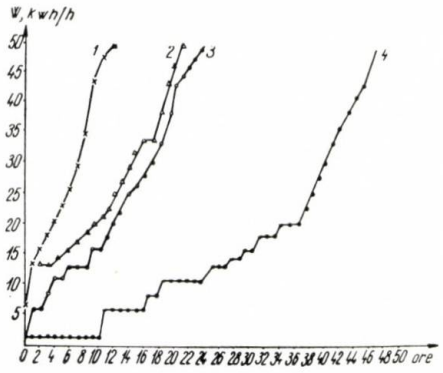


Fig. 9. Gradul de grafitizare al produsului, funcție de viteza de încărcare electrică a cuptorului:
1 — C1n (grafitizare ≃ 90%) *2* — CVI/60 (grafitizare 60—70%) *3* — C4n (grafitizare 40—50%) G.M. *4* — C3n (grafitizare 10—20%).

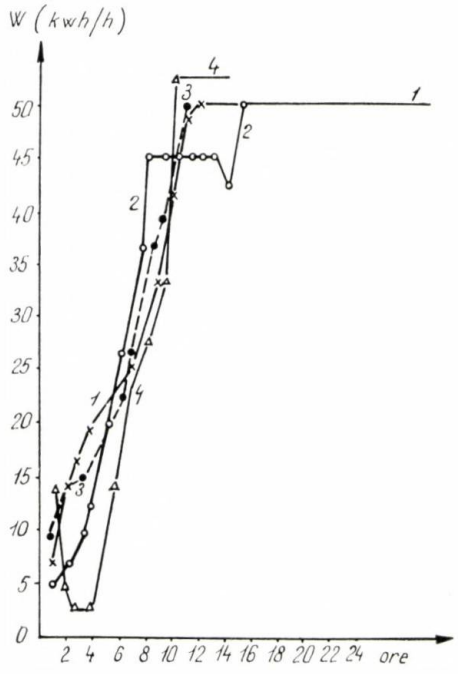


Fig. 10. Gradul de grafitizare al produsului la o încărcare electrică rapidă a cuptorului:
1 — C1n (grafitizare ≃ 90%); *2* — C 5/60 (grafitizare 80—90%; *3* — C 6/60 (grafitizare 90%); *4* — C 8/60 (grafitizare 92—93%).

unui înalt nivel al temperaturii în centrul cuptorului. Rezultatele obținute în cazul unor regimuri diferite de încălzire (încărcare electrică) concordă cu cele expuse mai sus.

În diagrama din figura 9 sînt prezentate rezultatele grafitizării în cazul a patru regimuri diferite de încălzire, iar diagrama din figura 10 arată reproductibilitatea rezultatelor în cazul încărcării electrice rapide a cuptorului.

Durata tratamentului termic

S-a constatat că se obține negru de fum grafitizat în primele ore ale tratamentului termic, fapt ce concordă și cu indicațiile din literatura de specialitate [1, 2, 3]. Din diagrama din figura 7 se observă că în circa 5 ore de la pornire, în centrul cuptorului se obține temperatura de grafitizare. Cantitatea de grafit, însă, este dependentă de durata tratamentului termic. Pentru stabilirea consumului specific optim de energie electrică (mărime cu cea mai mare pondere în prețul de cost al grafitului obținut) s-a variat durata tratamentului între 10 și 250 ore. Pentru cuptorul cu care s-a lucrat (fig. 1) s-a stabilit un consum specific optim de energie, la o durată a tratamentului de 45—50 ore. Peste această durată, deși crește cantitatea de grafit format, din cauza pierderilor de căldură, consumul specific de energie crește și el, făcînd neeconomică prelungirea în continuare a tratamentului termic.

Cuptorul de grafitizare

S-a lucrat cu un cuptor de grafitizare tip Acheson, prezentat în partea introductivă (fig. 2). Pentru a se asigura regimul optim de încărcare electrică (de încălzire), între electrozii cuptorului s-a introdus un miez de « amorsare » din granule de grafit. Modul de umplere a cuptorului cu negru de fum și dispunerea miezului de amorsare sînt prezentate în figura 11.

Ținînd cont de izotropia proprietăților masei de negru de fum nepresat, pentru aplicații industriale, tipul de cuptor cu productivitate maximă se recomandă a fi de formă cilindrică, cu patru electrozi, alimentat în stea [17]. În figura 12 este dată schița unui asemenea cuptor.

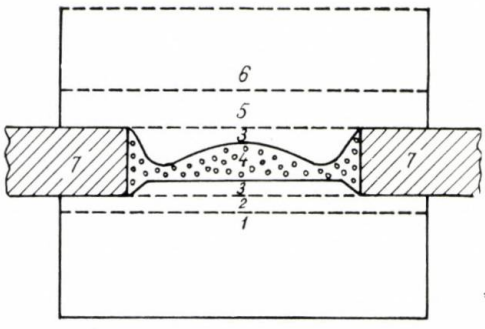
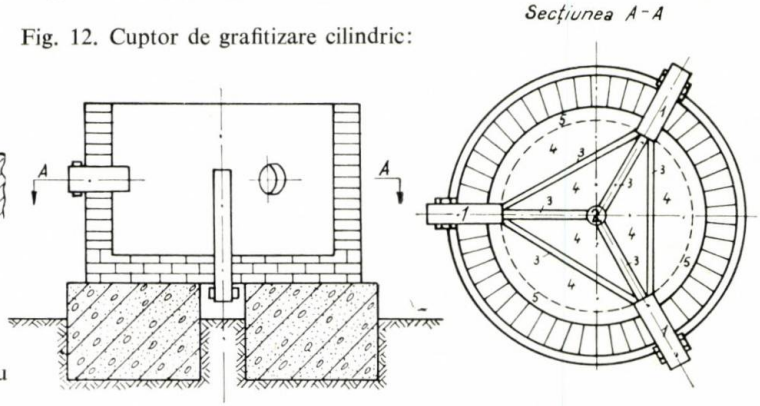


Fig. 11. Încărcarea cuptorului de grafitizare cu negru de fum nepresat:
1 — patul încărcăturii: n. f. refolosit; *2* — strat de n. f. „Metanex" proaspăt; *3* — „miezul" Metanex cu adaosuri; *4* — granule de grafit pentru „amorsarea" încălzirii; *5* — „Metanex" proaspăt peste „miez"; *6* — n. f. refolosit; *7* — electrozii cuptorului.

Fig. 12. Cuptor de grafitizare cilindric:



1 — electrozi racordați la cele 3 faze; *2* — electrod racordat la nul; *3* — sistemul de „amorsare" a încălzirii; *4* — materialul supus grafitizării; *5* — materialul de „împachetaj".

Concluzii

Prin schimbarea tehnologiei clasice de grafitizare a carbonului, sub formă presată, s-a reușit grafitizarea negrului de fum indigen, obținîndu-se din negru de fum în stare pulverulentă grafit compact.

Produsul obținut are o structură grafitică avansată și un înalt grad de puritate.

Experiențele au fost efectuate într-o instalație cu o capacitate de circa 2 t/an.

Problema prelucrării negrului de fum prin grafitizare apare importantă atît prin faptul că produsul este solicitat de anumite ramuri industriale importante (industria electrotehnică, industria chimică etc.), cît și prin posibilitatea de a valorifica negrul de fum rezultat ca produs secundar la Combinatele chimice-Borzești și Craiova. Procedeul experimentat poate permite crearea unei instalații de grafit din negru de fum care să acopere necesarul intern pentru anumite scopuri speciale.

Bibliografie

1. Franklin, R. În: Proc. Roy. Soc., Seria A, **29**, 1951, p. 196.
2. Schaeffer, W. D., Smith, W. R. și Polley, M. H. În: Ind. Eng. Chem. **45**, nr. 8, 1953, p. 1 721.
3. Kinney, C. R., Nunn, R. C. și Walker, P. L. În: Ind. Eng. Chem. **49**, nr. 5, 1957, p. 880.
4. Knetko, E. A. Proc. of the First and Second Conference on Carbon, Buffalo, New York, 1956, p. 21.
5. Conroy, G. S. și Slysh, R. S. Proc. Of. the Third Conference on Carbon, Buffalo, New York, 1958, p. 395.
6. Currie, L. M., Hamister, V. C. și Mac Pherson, H. G. The Production and properties of graphite for reactors. Comunicarea P/534 la Conferința internațională pentru energia atomică în scopuri pașnice, Geneva, 1955.
7. Austin, A. E. și Hedden, W. A. În: Ind. Eng. Chem., **46**, nr. 7, 1954, p. 1 519.
8. Hanser, O. Z. În: Phys. Chem., **209**, nr. 5/6, 1958, p. 335.
9. Bosch, F. M. Brevet francez, nr. 502117/14 apr. 1951.
10. Pacault, A. Les Carbones, Masson et Cie, **2**, Bordeaux, 1965, p. 717–722.
11. Pacault, A. Les Carbones, Masson et Cie, **1**, Bordeaux, 1965, p. 136–138.
12. Rappeneau, Y., Fillatre, A. și Yvars, M. Colloques Nationaux du Centre National de la Recherche. Scientifique, Phys.-Chim. du Noir de Carbone, Mulhouse, 27–28 sept. 1963, p. 32.
13. Schweitzer, C. W. În: Kautschuk Gummi, **14**, nr. 5, 1961, p. 136.
14. Lăbușcă, E., Teodorescu, I. și Mirion, I. În: Studii și Cercetări de Fizică, **11**, nr. 4, 1960, p. 973.
15. Pacault, A. Les Carbones, Mason et Cie, **1**, Borderaux, 1965, p. 129–201.
16. Căluşaru, A. Depunerea Electrolitică a Metalelor în Formă Dispersă, Ed. Acad. Republicii Socialiste România, București, 1962, p. 45–51.
17. Mascaș, A. Brevetul Republicii Socialiste România, nr. 43481, 30 sept. 1964.
18. * * * Publicațiile Grodfey. L. Cabot. Inc. Boston. In side the Flame. p. 11.

CĂRȚI NOI

V. M. LUSENNIKOVA, și E. K. KISELEVA: **Îndrumător pentru prepararea soluțiilor titrate.** Editura tehnică, București, 1967, 198 p., 18 fig., 4 tabele, format 200 × 130.

Valoarea practică a unui îndrumător depinde de problemele de care se ocupă și de soluțiile care sînt date pentru rezolvarea acestora. Este bine că s-a urmărit a fi tradus acest îndrumător cu toate că despre aspectele practice ale volumetriei s-au editat multe lucrări la noi. Aci sînt cuprinse o serie de indicații care în mod curent nu au apărut în alte lucrări similare și astfel utilitatea sa pentru laboratoarele analitice este asigurată.

Autoarele au pornit de la multiple aspecte din practica de laborator și au urmărit să prezinte în special acele metode care sînt mai comode și care nu necesită reactivi rari. Un element care trebuie reținut este că s-a căutat a dezvolta metodele care folosesc soluții etalon cît mai stabile, pentru a căror preparare se folosesc reactivi care se obțin ușor în stare pură. La stabilirea titrului s-a căutat a expune acele metode care să asigure o precizie bună, rapiditatea determinării fiind alt factor de care s-a ținut seama.

Avînd la dispoziție un bogat material de literatură (parte din el devenit clasic) autoarele au selecționat în urma practicii lor în laborator acele metode care le-au considerat mai oportune.

După un capitol introductiv sînt arătate metodele de analiză volumetrică prin reacții de neutralizare (în mediu apos și în mediu neapoas), prin reacții de oxidoreducere, de precipitare, cu formare de complecși. Claritatea expunerii și descrierea precisă a modului de lucru reprezintă o caracteristică a prezentării.

Un capitol foarte important și foarte util este consacrat preparării substanțelor etalon folosite în volumetrie pentru stabilirea titrului. S-a pornit de la faptul că adesea în practică se constată că reactivii necesari nu au puritatea dorită sau că s-au degradat prin păstrare. Problemelor de purificare și de control a calității reactivului li s-a acordat o atenție specială ceea ce constituie un merit al îndreptarului.

Pentru prepararea soluțiilor titrate și stabilirea titrului lor se dau la fiecare clasă de metode volumetrice amintite mai sus numeroase indicații care să asigure precizia determinării. Descrierea mersului determinării pentru fiecare caz în parte este bine făcută, precizîndu-se și modul de calcul al factorului.

Indicatorilor mai importanți folosiți la stabilirea titrului soluțiilor le este consacrat un ultim capitol, în care se arată detaliat modul de preparare a soluției de indicator necesar.

Cartea prezintă interes deosebit pentru cadrele cu pregătire tehnică medie care lucrează în laboratoarele de analize chimice.

Gh. Székely

PRINCIPII APARATIVE NOI ÎN CONDIȚIONAREA DETERGENȚILOR

Creșterea consumului de detergenți pe plan mondial, ridică pe lîngă problema asigurării materiilor prime necesare și aceea a prelucrării lor industriale pînă la o formă de prezentare convenabilă consumatorilor.

Astfel, fabricarea detergenților solizi de uz casnic la tonajul solicitat impune marii industri căutarea unei căi aparative noi, simplificate, cu număr mic de operații tehnologice, consum mic de energie, cu aparatură de volum redus și la un preț de cost ce poate face față concurenței pieței.

Aceste realități au dus la crearea unor metode simplificate, de amestecare prin pulverizare, care completează, în condiții economice avantajoase, producția de detergenți condiționați obținuți prin uscare în atomizoare clasice, atunci cînd aceste aparate nu mai pot acoperi singure tonajul solicitat.

Literatura de specialitate publicată în această problemă și interesul suscitat sînt justificate deoarece în condiții aparative și tehnologice simple se realizează o varietate extrem de mare de produse, excluzîndu-se complet degradările termice din atomizoare, la prețuri de fabricație mai scăzute decît cele obținute cu procedeele prin uscare și numai în anumite cazuri în dauna calității, dar cu riscul unei forme de prezentare diferită de aceea a conceptului înrădăcinat asupra unui detergent clasic.

1. PRINCIPII GENERALE

În metodele clasice de condiționare a detergenților, slurry-urile (pastele tipizate), care conțin în afară de substanța activă, săruri anorganice (fosfați complecși, sulfat) agenți de înălbire optică, colorant etc., au un conținut de substanță uscată de 40—60%, restul fiind apă.

Faza de condiționare a detergenților, premergătoare oricărei uscări, are scopul de a realiza compoziția finală a detergentului raportată la conținutul de umiditate remanent (după faza de uscare).

Acest lucru se obține prin adăugarea unor componenți, în special săruri anorganice (tripolifosfați, hexametafosfați, pirofosfați: cu scopul complexării ionului feric, dăunător în procesele de spălare și reducerii efectului durității apei; sulfați, silicați etc.), la soluția apoasă sau la pasta sărurilor de detergenți obținuți prin sinteză, în vase prevăzute cu agitatoare eficace, denumite omogenizatoare ; pentru sistemele de omogenizare se adoptă cele mai diferite soluții constructive.

Instalația de condiționare a detergenților trebuie să asigure principial toate utilajele necesare transportului, alimentării și dozajului gravimetric, respectiv volumetric al tuturor componentelor solide și lichide folosite.

Pentru obținerea produsului finit, aceste paste tipizate se supun uscării prin pulverizare, apa evaporîndu-se pînă la o limită tolerabilă [7].

Operația de uscare se execută clasic în instalații de turnuri, unde pastele se pulverizează sub presiune, într-un curent de aer cald, preferabil în contracurent. Duzele de pulverizare ale atomizorului se alimentează cu ajutorul unor pompe triplex de înaltă presiune, cu turații reglabile automat în funcție de presiunea din instalația de pulverizare, după ce în prealabil pastele au fost omogenizate în mori coloidale. Particulele pulverizate sînt supuse unei deshidratări superficiale prin evaporare. Dimensiunile geometrice ale turnului (atomizorului) se aleg astfel încît, în regimul termic optic, timpul de ședere a particulelor în turn să corespundă celui necesar difuzunii apei, din interior pe suprafața picăturilor, precum și evaporării de pe suprafața acestora.

La aceste instalații clasice costul investițiilor este mare, putîndu-se realiza avantajos numai la nivelul marilor întreprinderi.

Temperatura ridicată a aerului la intrare în turn (chiar 300—350°C în unele cazuri) a necesitat alegerea unor materii prime care să reziste la această temperatură. Chiar și fosfații complecși, cum este tripolifosfatul de sodiu, se transformă parțial sub influența temperaturii (Bell 1947 și Pfrengle 1956) [19].

De aceea s-au experimentat alte metode în care nu apar dezavantajele menționate și se obține un produs finit lipsit de praf.

Procedeul de amestecare prin pulverizare (Sprühmisch-Verfahren) constă în omogenizarea, într-un aparat adecvat, a diverselor substanțe uscate cu fosfați voluminoși și pulverizarea simultană sau ulterioară a agenților activi de suprafață, obținîndu-se direct agentul de spălare (sau curățare) sub forma unor aglomerate mai mari, lipsite de praf [1].

La uscarea prin pulverizare, cu o serie de agenți neionici, se obțin produse lipicioase, pe cînd cu aceeași agenți într-un amestecător cu pulverizare, la aceeași concentrație, se obțin produse utilizabile. De asemenea, pentru agenții anionici, adăugați sub forma unei soluții apoase, este mai rațional din punct de vedere energetic de a lega apa cu ajutorul substratului

mineral sub formă de apă de cristalizare, în loc de a o evapora.

Astfel se justifică introducerea tehnicii de fabricație prin amestecare cu pulverizare, în domeniul detergenților, prin:

I. Tendința măririi greutății volumetrice a detergenților casnici, pentru evitarea unor pachete exagerat de mari. Concurența implică îndreptarea atenției către economii la ambalaje, ceea ce este sinonim cu mărirea greutății volumetrice a detergenților.

II. Răspîndirea agenților tensioactivi nespumanți și ușor biodegradabili (neionici), care sînt greu prelucrabili prin tehnica uscării.

III. Imposibilitatea adăugării în timpul procesului de uscare a solvenților, dezinfectanților și esențelor de parfum, care necesită aplicarea în fluxul tehnologic a unor dispozitive speciale de pulverizare la rece, posterioare fazei de uscare și premergătoare operațiilor de ambalare pentru larg consum.

Efecte termice ce apar în timpul amestecării

În metodele noi, adăugarea substanței active la amestec poate să aibă ca efect, în cazul producerii și a unei reacții chimice exoterme, evaporarea parțială a apei, restul legîndu-se sub formă de apă de cristalizare, în urma răcirii amestecului. Căldura degajată în timpul procesului poate să provină din mai multe surse:

1. O reacție de neutralizare clasică, în cazul cînd substanța tensioactivă se adaugă sub forma acidului sulfonic liber, iar amestecul tipizanților conține un exces de alcalii (de exemplu sub formă de sodă) [3].

2. De asemenea căldura de reacție poate fi furnizată de transformarea metafosfatului de sodiu în tripolifosfat:

$$(NaPO_3)_3 + 2NaOH = Na_5P_3O_{10} + H_2O$$

Această variantă prezintă dezavantajul că în prezența apei formate, într-un anumit domeniu de temperatură, înainte de procesul întăririi prin hidratare, se trece printr-o fază termoplastică, astfel că este necesară o fază ulterioară de mărunțire mecanică.

Conducerea reacției, astfel încît să se obțină un produs de granulație mare și voluminoasă reclamă o respectare mult prea riguroasă a rețetelor [3].

O variere în gama largă a rețetelor necesită principial un asemenea procedeu, care în nici o fază tehnologică *să nu furnizeze o stare termoplastică.*

3. Căldura degajată mai poate să provină din căldura de hidratare a sărurilor anorganice din amestec, care în cursul procesului trec în forme de cristalizare cu un conținut molar de apă mai ridicat.

Avantaje economice. Aplicarea amestecării prin pulverizare prezintă o serie de avantaje economice, dintre care amintim:

I. Înlocuirea instalațiilor scumpe de uscare a detergenților, cu utilaje mai puțin pretențioase.

II. Diminuarea costului evaporării (prin economie de energie).

III. Reducerea personalului care deservește instalația.

Aglomerările grosiere se formează atunci cînd se pulverizează o cantitate de lichid care depășește posibilitățile de preluare a solidului, sau dacă se udă prin pulverizare peretele opus al aparatului, față de poziția duzei. Aparatul funcționează fără intervenție, întrucît lichidul este atît de fin pulverizat, încît acțiunea de frînare a aerului asupra suprafeței totale mărite a particulelor, este suficientă pentru a împiedica atingerea peretelui opus al aparatului.

De asemenea cu cît distanța dintre duză și materialul solid este mai mare, cu atît este mai avantajoasă operația de pulverizare. Deoarece la distanțe mici de pulverizare crește pericolul prinderii în bulgări, evitarea acestuia este posibilă și prin mărirea vitezei de rotire a suprafeței expuse pulverizării, în care caz nu se crează concentrații locale mărite de substanțe lichide.

Produsele obținute prin pulverizare în timpul amestecării au un conținut ridicat de apă de hidratare, care le conferă o bună solubilitate la întrebuințare, ceea ce se explică prin faptul că orice produs ce urmează a fi solvit preia întîi o anumită cantitate de solvent, ca apoi să se mărunțească și să se dizolve. În cazul dat, solventul (apa) fiind conținut dinainte în substanță, se scurtează procesul de solvire. La substanțe sărace în solvent, solvirea are loc inițial numai pe suprafața fazei solide.

Solvirea bună este o consecință a structurii aglomerate voluminoase a cristalelor cu o suprafață mare, obținută în urma amestecării, pe cînd particulele granulate (beads) obținute în turnul de pulverizare au o suprafață formată sub influența temperaturii, ca o crustă de material, care influențează negativ solubilitatea produsului.

Criteriile amestecării

Criteriile unei bune amestecări prin pulverizare sînt [1]:

a) materialul solid să fie dispus în strat subțire;

b) o mișcare relativă cu viteză mare a particulelor față de duză;

c) un bun schimb de căldură (răcirea materialului în timpul procesului). Încălzirea materialului duce la greutăți volumetrice mari;

d) suprafața conferită de material să fie mare în raport cu volumul total;

e) diametrul mare a duzei de pulverizare;

f) pulverizarea consecutivă a diferitelor componente lichide;

g) agitarea intensă a materialului;

h) o distanță mare de la duză pînă la solid și pînă la peretele aparatului;

i) robustețea construcției aparatului și o exploatare ușoară.

Deși un procedeu continuu poate prezenta [illegible] taje, în cazul fabricării alternative [illegible] produse de tonaj mic se preferă [illegible] tinue.

Evitarea supraîncălzirii și a [illegible] tului se realizează prin preluare [illegible] de curentul de aer rece folosit, în cazul unei [illegible] de hidratare suficient de mari (tripolifosfatul de sodiu dă în urma hidratării un hexahidrat).

De asemenea, procedeul permite adăugarea cantităților mai mari de substanțe tensioactive neionice în rețetele de fabricație.

Este evident că pulverizarea unui lichid cu fluiditate bună reclamă altă rețetă decît pulverizarea unui lichid siropos sau a unui solid la temperatura ambiantă și, implicit, modificări aparative.

Considerațiile aparative generale se rezumă la:

1. pulverizarea pe o suprafață reînnoită prin agitare mecanică;

2. pulverizarea pe o suprafață reînnoită prin rotirea întregii aparaturi;

3. pulverizarea într-un pat fluidizat.

Pulverizarea într-un pat fluidizat are dezavantajul că nu realizează în același aparat toate fazele tehnologice cerute pentru prepararea unui agent de spălare pornind de la compușii puri.

Mecanismul agregării particulelor

În prezent, mecanismul agregării particulelor se explică prin următoarele forțe [17]:

1. forțele Van der Waals, care sînt preponderente la agregări uscate cu granulație mică;

2. forțele superficial-active, care acționează prin:

— punți de lichid între particulele individuale, cu ocludere de aer;

— forțe capilar-active pe suprafața unor agregate solide umplute interstițial cu lichide;

— tensiunea superficială a picăturilor lichide umplute cu solide;

3. punțile imobile de lianți. În cazul lianților vîscoși (substanțe tensioactive sub formă de paste) la scăderea temperaturii se produc punți de substanțe solide;

4. punțile de substanțe solide, care se datoresc:

— unei topituri întărite prin răcire sau la uscarea unei soluții păstrate în timp;

— unei reacții chimice, de exemplu neutralizării;

— unei hidratări, în cazul de cristalizare parțială.

Ultima categorie (4) prezintă interes deosebit în cazul substanțelor anionactive, cînd iau naștere punți de substanță solidă, prin preluarea apei la hidratarea parțială sau totală a fosfaților sau sulfatului.

T s c h a k e r t enunță [5 și 6] posibilitatea practic nelimitată de variere a compoziției detergenților la amestecarea prin pulverizare, atît calitativ cît și cantitativ, în funcție de destinația și prețul produsului, neexistînd restricții aparative eliminatorii asupra compoziției chimice a componentelor.

Recepturile preconizate nu se pot reproduce în cadrul unui articol limitat.

La amestecarea prin pulverizare se pot executa principial următoarele *variante tehnologice:*

1) amestecare simplă prin pulverizare;

2) pulverizare însoțită de cristalizare;

[illegible]area unor substanțe insolubile în apă;

[illegible]însoțită de reacții chimice;

[illegible]u lichide peste detergenți cu [illegible],beads", însoțită de schimbarea [illegible]

[illegible]ama de întinderea domeniului [illegible]nologiile de amestecare prin [illegible] cîteva din tipurile de produse [illegible]

care se pot obține pe această cale și anume: agenți de înmuiere, detergenți pentru rufe colorate, detergenți pentru spălări fine, detergenți pentru spălări grele (heavy-duty detergents), detergenți speciali și pentru spălări la rece, agenți de curățare speciali, agenți de clătire etc.

Referitor la varianta tehnologică 2, literatura de specialitate afirmă că la pulverizarea însoțită de cristalizare se pot include în produs pînă la 40% apă, la o formă de prezentare acceptabilă, ceea ce indică un mare avantaj al metodei.

Pentru ilustrarea unor cazuri tehnologice speciale, se citează varianta tehnologică 3. Astfel, există posibilitatea obținerii și la capacități mari de producție, prin pulverizări uniforme pe substrat a unor substanțe insolubile în apă, respectiv necristalizabile sau limitat solubile.

2. PRINCIPII APARATIVE

Evaluări aparative efectuate în laborator [16]

Într-un vas cilindric rotativ de laborator, avînd un agitator fix, se adaugă șarjele experimentale în vederea obținerii unor rezultate preliminare pentru pilotare.

Viteza pulverizării este determinată de următorii factori [3]:

1) viteza reînnoirii suprafeței solide în zona de pulverizare cu lichid;

2) mărimea acestei suprafețe solide;

3) distanța duzei de suprafața solidă (la distanțe mari picăturile pulverizate se îndepărtează între ele).

Astfel, se realizează de 13 ori/s o reînnoire totală a suprafeței expuse pulverizării. Datorită vitezei foarte mari de reînnoire a suprafeței, a rezultat o încărcare specifică extrem de bună: 2 400 g/m².s.

În aparatele tehnice performanța este limitată de posibilitățile de reînnoire maximă a suprafeței expuse pulverizării.

Pentru amestecătorul dubluconic, care va fi studiat detaliat, încărcarea suprafeței este de 350 g/m².s lichid pulverizat (21 kg/m².min).

Principiul aparativ nr. 1: pulverizarea pe o suprafață reînnoită prin agitare mecanică are dezavantajul că agregările formate se distrug din nou în timpul procesului și în felul acesta nu se pot forma deci produse de granulație mai mare.

Din acest punct de vedere apare mai avantajos *principiul aparativ nr. 2:* pulverizarea pe o suprafață reînnoită prin rotirea întregii aparaturi.

Pentru experimentări s-a realizat un model transparent dublu tronconic.

Prin așezarea sub un unghi anumit a paletelor, fixate solidar cu corpul aparatului, se realizează prin rotirea lui două circuite de amestecare, care au ca efect deplasarea materialului din cele două extremități spre zona centrală a dublului con și reînnoirea suprafeței expuse pulverizării cu lichid [16].

La acest model, viteza de reînnoire a suprafeței solide crește prin mărirea turației aparatului, dar limitat, și anume poate să fie numai atît de mare încît să permită solidului să cadă integral de pe peretele aparatului și palete.

Aparatele industriale

Se poate pulveriza o anumită cantitate de detergent pe un fosfat, sulfat sau carbonat măcinat convenţional fără a se obţine produse lipicioase, dar nu se poate obţine concentraţia necesară unui produs de uz casnic eficace şi cu greutate volumetrică satisfăcătoare.

De aceea se recomandă substraturi cu suprafaţă cît mai mare, pentru procedeul de amestecare prin pulverizare, în primul rînd pentru fosfaţi şi, pe cît posibil, şi pentru silicaţi, sulfaţi şi, eventual, perboraţi. De exemplu, tetrapirofosfatul de sodiu măcinat convenţional prezintă un sistem voluminos de agregare a particulelor, acestea legîndu-se prin forţe Van der Waals, dar printr-o măcinare extrem de grosolană (şi cernerea părţii fine) se obţine o substanţă adecvată pentru acoperirea prin pulverizare, cu greutate volumetrică mică şi suprafaţă mare şi cu o bună solubilitate a produsului finit.

Aparatele sînt dimensionate pentru şarje de 250, respectiv de 500 kg. Presiunile aerului de pulverizare sînt de 3—4 atm diametrul duzei fiind de 8 mm, alimentarea duzei cu materialul lichid făcîndu-se prin intermediul unei pompe.

Vitezele de pulverizare la 3 şi 4 atm presiune a aerului (de pulverizare) au fost de 370, respectiv 480 g/s. S-a găsit practic realizabilă o viteză de pulverizare de 1 500 kg/h (sau 415 g/s).

Pentru produse greu pulverizabile sînt necesare conducte şi o pompă manşonate încălzibile.

Pulverizarea cu duza plasată în interiorul aparatului sus nu a prezentat avantaje tehnice faţă de pulverizarea laterală şi cu duza aşezată în exteriorul dublului con. În acest al doilea caz, condiţiile pentru reparaţii şi reglări sînt mai bune.

Pulverizarea concomitentă, folosită în experienţe mai vechi, a unei substanţe tensioactive şi a soluţiei de silicat de sodiu din două duze învecinate a dus la economie de timp şi simplificarea procesului. Duzele trebuie să fie îndreptate către suprafaţa materialului, puţin înclinate în jos, pentru a se obţine vitezele maxime de pulverizare.

Orientativ, pulverizarea a 500 kg componente solide cu 250 kg lichid necesită un timp de 10 min.

Se poate trage concluzia că rezultatele obţinute în aparatele de laborator de 2 400 g/m².s nu se pot atinge în aparatele industriale, deoarece viteza de schimbare a suprafeţei de pulverizare este limitată. O mărire esenţială a vitezei de schimbare, prin aplicarea unor organe de agitare mai eficace, solicită într-atît de puternic materialul, încît aglomeratele formate se distrug din nou şi se obţin numai pulberi nedorite.

Aparatura I

Sistemele cu amestecător planetar sînt sisteme de amestecare rapidă şi intensivă, cu viteze mari de reînnoire a suprafeţelor libere, în vederea unei repartizări uniforme a lichidului.

Sistemul se pretează în special la cantităţi mici de lichide uşor pulverizabile, care la uscare prin pulverizare nu se întăresc de loc sau numai foarte greu.

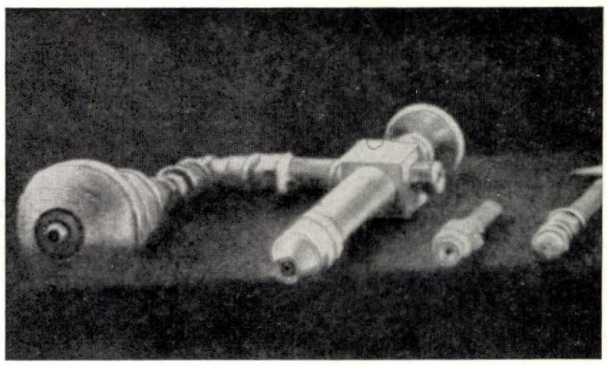


Fig. 1. Diuze de pulverizare cu aer de 6 şi 4 mm; respectiv diuze de presiune de 3 şi 0,8 mm.

Din colaborarea firmei Gustav Spangenberg Maschinenfabrik G.m.b.H. cu Chemische Werke Hüls A.G. a rezultat un tip de amestecător universal cu pulverizare Spangenberg [4]. În acest procedeu se pot adăuga: alchilolamide, silicaţi, tiloză, glicoli, hidrocarburi şi hidrocarburi clorurate, emulgatori, agenţi de oxidare pentru albire: perboraţi, agenţi de reducere, agenţi de dezinfecţie, termosensibili pentru spălări la rece, parfumuri, înnălbitori optici şi coloranţi etc., putîndu-se lucra şi sub vid înaintat.

Aparatul realizat practic are drept corp mobil un agitator planetar. El este prevăzut cu o manta de răcire atît la fundul aparatului, cît şi cilindric. Se folosesc duze cu pulverizare de aer, suprapresiunea aerului se evacuează, trecînd prin filtre uscate, uşor şanjabile.

Mecanismul de agitare este astfel realizat încît paletele să poată fi orientate şi demontate astfel ca să nu împiedice pulverizarea lichidelor. Amestecătorul plantetar se completează cu un sistem de radere a pereţilor aparatului. Se obţin rezultate optime înclinînd sistemul de radere sub un anumit unghi.

Turaţia agitatorului se poate regla continuu în domeniul 30—90 rot./min, iar sistemul de radere în domeniul 15—45 rot./min. Ulterior s-a constatat că folosind un motor electric cu două turaţii (40, respectiv 80 rot./min) se reduce preţul utilajului.

Realizarea sistemului de pulverizare este punctul-cheie al procesului, în această realizare tehnică duza montîndu-se sus vertical prin axa de antrenare. Alimentarea duzei se realizează dintr-un vas-tampon, cu manta de încălzire sub o anumită presiune de aer (între 0,5 şi 2 ats), duza de pulverizare cu aer funcţionînd sub o altă presiune (între 0,5 şi 1 ats), fiecare produs necesitînd presiuni optime diferite, experimentate practic, şi un anumit diametru optim al duzei.

Se recomandă un traseu de alimentare, între vasul de dozare şi amestecător, cît mai scurt, pentru minimalizarea înfundărilor (din cauza depunerilor).

Toate suprafeţele în contact cu materialul, se execută din oţel inoxidabil (suprafeţele fiind şlefuite şi polizate).

Se precizează că procesul de fabricaţie decurge între 10 şi 30°C.

Componentele puternic vîscoase care urmează a se pulveriza cu aer, se încălzesc în vederea posibilităţii pulverizării lor [5].

Căldura provenită din încălzirea prealabilă a unora dintre componente, căldura de cristalizare,

eventualele călduri de reacție se îndepărtează repede și continuu din aparat. În cazul unor suporturi de carbonați, sulfați, silicați etc., nu se admite depășirea temperaturii de 30°C în timpul pulverizării. Dacă răcirea cu ajutorul aerului de alimentare și a aerului de pulverizare nu este suficientă, se aplică răcirea prin manta a aparatelor.

În cursul experiențelor s-au obținut produse finite cu 20% substanță activă, 7% apă și o greutate volumetrică de 630—720 g/l, tipizate în mod diferit.

Din unele experiențe rezultă că pentru calitatea produsului nu este indiferent dacă apa se pulverizează în timpul pulverizării produsului lichid sau în urma acestuia [5].

În concluzie, asupra procesului tehnologic influențează natura componentelor solide și greutățile volumetrice inițiale, presiunea în vasul-tampon deasupra lichidului, presiunea aerului în duza de pulverizare, timpul de pulverizare, timpul de amestecare și turația sistemului de agitare.

Stabilitatea la depozitare a produselor astfel preparate este bună, ele nesuferind schimbări esențiale în timp. Se recomandă însă ca lichidele pulverizate să nu depășească vîscozitatea de 500 cP la temperatura ambiantă.

Aparatura pentru pulverizarea pe o suprafață reînnoită prin rotirea întregii aparaturi

Aparatul „*Spriihmischtrommel Budenheim*" reprezintă un dublu con rotativ.

În direcția axei de rotație se pulverizează lichid dintr-o parte, iar la capătul celălalt se asigură evacuarea aerului injectat în exces cu ajutorul unui ventilator, particulele antrenate reținîndu-se într-un ciclon și un sistem de filtre de reținere tubulare (vibrante) (Schlauchfiltern) (Lurgi Apparatebau G.m.b.H. Frankfurt a.M. Intensiv-Filter G.m.b.H. Langenberg etc., [2].

Particulele recuperate în sistemul de reținere se recirculă din timp în timp în ciclul de fabricație.

Încărcarea solidelor: (a fosfaților voluminoși, silicaților, sulfaților, perboraților etc.) se face discontinuu, printr-un buncăr de alimentare. După încărcare se închide etanș aparatul și se începe rotirea lui. Paletele sudate ridică materialul și îl dirijează spre centru, dinspre cele două circuite de rotație. Astfel se obține în cîteva minute o bună omogenizare.

Duzele cu pulverizare cu aer, cu diametrul de 6—8 mm, dau rezultate excepționale la o presiune a aerului de pulverizare de 1—3 ats. Componentele lichide normale sînt alimentate direct din vasul de dozare prin duza de pulverizare sub presiune de aer; în cazul lichidelor puternic vîscoase, se intercalează între vasul de dozare și duză o pompă, în acest caz putîndu-se pulveriza orice pastă încă pompabilă.

Distanța dintre duză și suprafața materialelor solide este de 0,8—1,8 m, astfel că acestea întîlnesc o suprafață de 1,5—2,4 m². Înălțimea stratului de material este funcție de mărimea și natura șarjei, precum și de locul măsurării (între 20 și 45 cm).

La un asemenea montaj tehnologic se realizează o suprafață exterioară a aparatului suficient de mare pentru convecție, astfel încît să se poată renunța la o răcire cu apă prin manta.

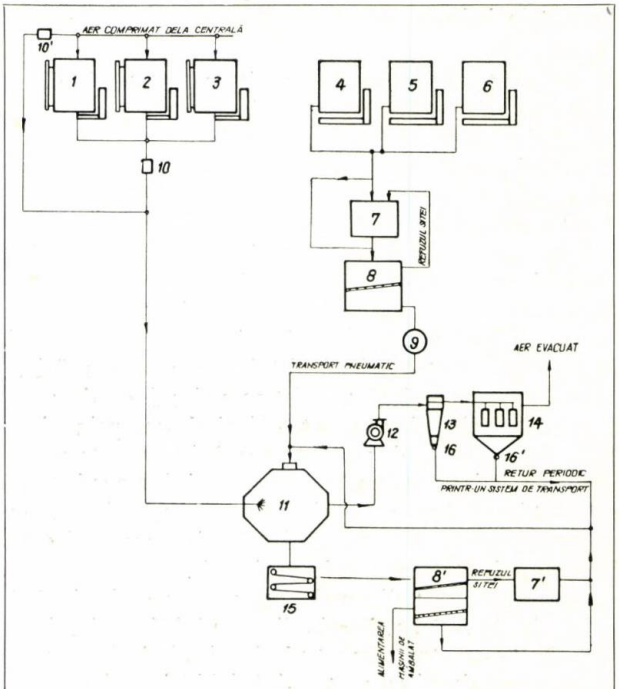


Fig. 2. Schema tehnologică principială a unui proces de prepararea detergenților folosind un amestecător prin pulverizare:

1—3 — vase tampon pentru componente lichide, unele cu manta de încălzire cu aburi; *4—6* — vase pe cîntare pentru tipizanți solizi; *7,7'* — moară cu ciocane; *8,8'* — sită plană oscilantă; *9* — mecanism de dozarea și admisia tipizanților solizi; *10* — pompă dozatoare automată pentru lichide (și vîscoase); în varianta folosirii aerului comprimat nu se aplică în schemă; *10'* — reductor de presiune reglabil; *11* — amestecător rotativ cu pulverizare; *12* — ventilator pentru aspirația aerului injectat în amestecător; *13* — ciclon pentru reținerea prafului; *14* — filtru vibrant tubular pentru reținerea prafului; *15* — bandă' transportoare cu sistem de răcire cu apă; *16, 16'* — clapete pentru golirea prafului reținut.

Distanța optimă a duzei de peretele opus trebuie să fie de 1,9—2,3 m. Cu aceeași duză se pot pulveriza succesiv substanțe tensioactive anionice și neionice. O completare a materialelor solide în timpul funcționării aparatului este posibilă, printr-un mecanism anex, prin intermediul ciclonului. Golirea aparatului se face prin buncărul de încărcare, într-un container mobil, etanșabil, pentru evitarea prafului în timpul golirii, așezat dedesubtul amestecătorului.

Singurul organ mobil fiind corpul amestecătorului, construcția lui este foarte robustă și exploatarea extrem de simplă.

Amestecătorul cu pulverizare nu poate înlocui în toate cazurile un turn mare de uscare a detergenților prin pulverizare, dar totuși cu ajutorul lui se pot fabrica o serie de produse care nu se pot realiza prin procesul uscării.

Limitele procedeului: substraturile voluminoase permit o pulverizare de peste 30% substanțe tensioactive neionice lichide. Cantitatea maximă de apă care poate fi preluată de amestecul de tipizanți este între 15 și 20%, raportat la produsul finit. Un procent mai ridicat de componente neionice scade cantitatea de apă care mai poate fi legată.

Prafurile de ciclon rezultate din uscarea prin pulverizare pot fi prelucrate, în amestecătorul cu pulverizare, în produse voluminoase și agregări lipsite de praf, putînd să se adauge în cursul procesului și produse nestabile din punct de vedere termic.

În caz că picăturile de lichid se pulverizează la distanțe prea mici una de alta, ele se pot contopi și pot uda suprafața solidă prea puternic.

Cu cît însă ne îndepărtăm de duza de pulverizare, cu atît se îndepărtează mai mult particulele individuale de lichid: deci, cu cît aria de pulverizare este mai mare cu atît este mai eficace pulverizarea. Rezultă că distanța (optimă) între duză și suprafața de pulverizare este un factor determinant în procesul tehnologic.

Mărimea particulelor de lichid pulverizate influențează esențial forma de prezentare a produsului. În consecință fiecare tip de produs reclamă o duză de un anumit diametru și de o construcție corespunzătoare.

Cu cît picăturile individuale sînt mai uniform repartizate pe întreaga arie de pulverizare, cu atît viteza de pulverizare poate fi mai mare, fapt pentru care duzele de pulverizare cu aer se pretează mai bine la aceste tehnologii decît duzele de presiune (fără aer comprimat), chiar făcînd abstracție de faptul că la duzele cu aer, avînd diametre mai mari, pericolul de înfundare este mult mai mic.

Aparatura pentru pulverizarea unui lichid într-un pat fluidizat

Firma Frații Grün, Lissberg, Oberhessen, a elaborat două aparate sub denumirea de „Airmix" și „Sprühmix", pentru prepararea detergenților.

În „Airmix" se amestecă pînă la omogenitate în pat fluidizat componentele pulverulente, majoritatea anorganice, lucrîndu-se în șarje.

În „Sprühmix", pe amestecul de prafuri se pulverizează, într-un curent de aer continuu, componentele lichide, în special substanțe tensioactive, precum și silicat de sodiu. Astfel, iau naștere aglomerări, ca produse finite lipsite de praf, granulate și ușor solubile, diferite, în funcție de greutatea volumetrică a materiilor prime solide [9].

Distrugerea aglomerărilor de materiale formate se evită lucrîndu-se la o diluție mare a solidului în curentul de aer de 1—2 g/l, care exclude interacțiunile mecanice dintre particule, cum se întîmplă în cazul altor amestecătoare mecanice cu pulverizare.

În „*Airmix*", substanțele pulverulente se introduc pe rînd prin intermediul unor sisteme de dozare în aparat, sau chiar aparatul este prevăzut cu un sistem de cîntărire. Aparatul are un cilindru vertical fără organe mobile, care se umple 2/3 din volum, spațiul liber servind la expansiune.

Fluidizarea se obține prin admisia aerului printr-un spațiu inelar de distribuție, în care se găsesc filtre de aer din metal sinterizat, care filtrează aerul, înainte de a ajunge la duze. Duzele se repartizează uniform, sub un unghi anumit, în spațiul inelar de distribuție. Aerul ce pătrunde prin duze în aparat (în funcție de presiunea de ieșire) are o viteză de 200—400 m/s, antrenînd pe un traseu în formă de spirală materialul solid. Aerul intră în zona cu material în impulsuri scurte, care durează 0,5—2 s, astfel încît se pot amesteca particulele diferitelor substanțe, care diferă ca greutate volumetrică, respectiv granulație [9].

La oprirea curentului de aer, amestecul se sedimentează, fără a avea posibilitatea de a se separa după greutate sau granulație. Impulsurile aerului de amestecare se aplică de 8—20 ori consecutiv. Astfel de aparate au capacități de la 1 la 60 m³.

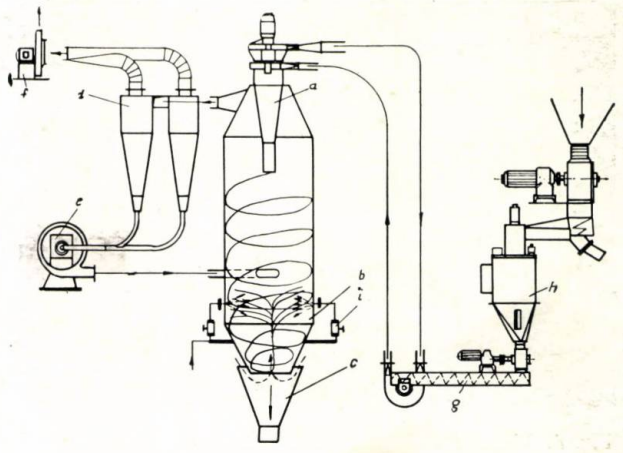


Fig. 3. Modul de funcționare al aparatului tip «Sprühmix»: *a* — ciclon interior; *b* — aparatul Sprühmix în zona de pulverizare; *c* — con de colectare; *d* — ciclon dublu; *e* — ventilator transport pneumatic; *f* — exhaustor; *g* — șnec de dozare și sistem de transport pneumatic pentru săruri; *h* — buncăr pentru săruri; *i* — diuze pentru pulverizarea lichidului.

În „*Sprühmix*", lichidele se introduc prin duzele dispuse în inelul de distribuție al aparatului, acestea fiind deservite de pompe dozatoare de înaltă presiune.

Solidele se introduc în aparat cu ajutorul unor melci de dozare și sisteme de transport pneumatice *g*, prin intermediul unui ciclon interior așezat central (sus) *a* (fig. 3).

În timp ce particulele solide coboară sub acțiunea gravității în zona de pulverizare a lichidului *b*, se formează aglomerate prin depunerea particulelor solide pe suprafața celor lichide și invers. Aglomeratele mai mari coboară sub influența greutății lor proprii, în continuare, adunîndu-se în conul inferior al aparatului *c*.

Toate particulele care nu au atins o anumită granulație-limită prin aglomerare sînt antrenate din nou în zona de pulverizare, unde se aglomerează în continuare. Aglomeratele suficient de grele, în urma colectării în partea inferioară a aparatului, sînt eliminate evitîndu-se creșterea în continuare a lor. Praful ușor, antrenat de curentul de aer, iese prin partea superioară a aparatului într-un ciclon dublu *d*, de unde se suflă înapoi pneumatic în aparatul „Sprühmix". Procesul decurge automat, fiind reglat de la un tablou de comandă.

Structura aglomeratelor astfel formate prezintă multe capilare fine între particulele de solid și lichid, conferind produsului o bună solubilitate în apă. Aglomeratele sînt suficient de rezistente din punct de vedere mecanic, pentru a fi ambalate fără un proces prealabil de maturizare sau de depozitare.

S-a stabilit că forma și diametrul duzelor constituie un factor hotărîtor în mersul procesului „Sprühmix".

Produsul finit obținut prin această metodă a avut o concentrație în substanță activă de 20% și un conținut de apă de circa 6%.

Se pot granula cu succes, astfel încît să fie lipsiți de praf, detergenți uscați în turn, prin pulverizarea în „Sprühmix", realizînd în această fază adaosul componentelor termosensibile.

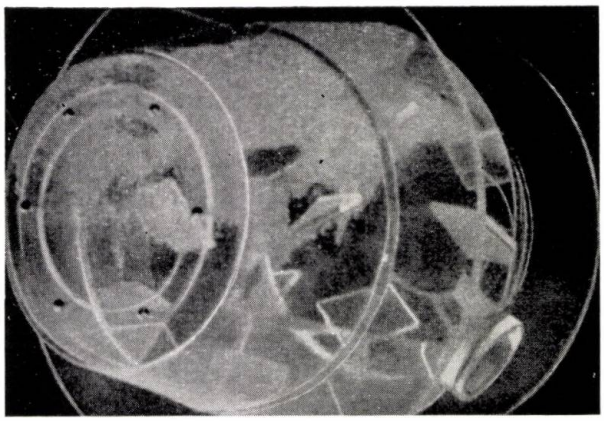


Fig. 4. Modelul de laborator transparent al amestecătorului tip « Budenheim ».

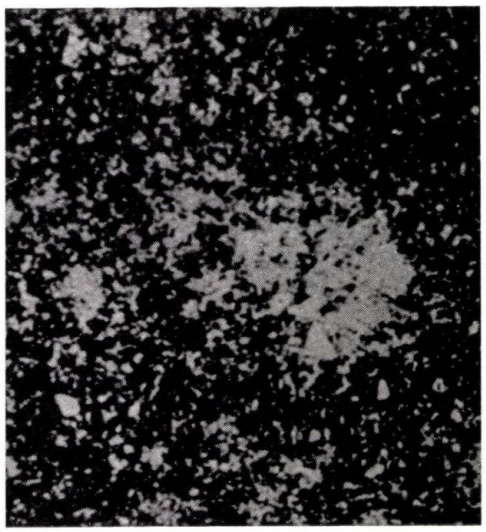


Fig. 5. Suport solid cristalin de săruri pregătit pentru un agent de spălare cu 8% substanță activă prin amestecare pulverizare.

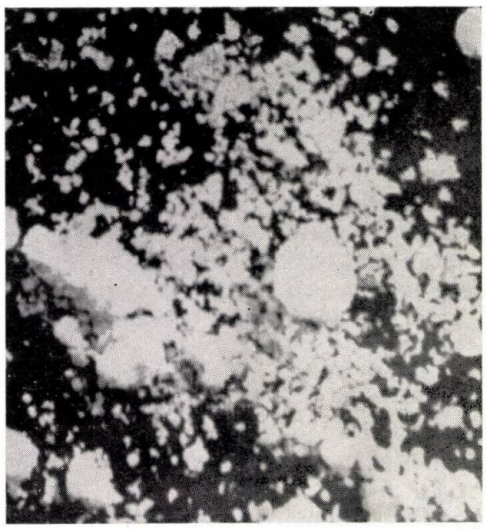


Fig. 6. Același produs ca în figura 5 după tratare în amestecătorul prin pulverizare cu granulație pînă la 3 mm.

Aparatul „Sprühmix" are avantajul unui flux continuu (numai „Sprühmix"), productivitatea lui fiind de 1,5 t/h [9].

Aceasta constă dintr-un cilindru gol de 6,5 m înălțime și 1,5 m diametru.

La ieșirea din ciclonul interior, substanțele solide din partea de sus a aparatului coboară în lungul pereților, în curent în formă de spirală, ajungînd în jumătatea inferioară a aparatului, în zona de pulverizare, unde se injectează prin duze radiale substanțele tensioactive și apa.

Curentul de aer din aparat se crează prin racordarea părții superioare a aparatului la aspirația unui ventilator, prin intermediul unui sistem de cicloane. Vasul-tampon de alimentare a duzelor cu substanță tensioactivă este încălzibil și în acest caz, iar conductele de legătură la duze sînt izolate.

Principial, sînt posibile trei variante ale metodei „Sprühmix", și anume:

1) Sprühmix-ul poate fi alimentat continuu cu ajutorul unor mecanisme de dozare, cu componentele individuale din buncărele respective;

2) se realizează o amestecare prealabilă a componentelor solide în Airmix, de unde direct sau printr-un buncăr intermediar sînt trecute în Sprühmix. Viteza aerului în Airmix, este de 200—400 m/s, realizînd un curent de amestecare în formă de spirală;

3) pe tripolifosfatul introdus continuu se pulverizează componentele lichide. Produsul rezultat se trece într-un buncăr intermediar, de unde se introduce în Airmix, pentru amestecarea cu celelalte substanțe ale produsului finit. Aceasta prezintă avantajul că pe aceeași substanță din Sprühmix se pot obține mai multe produse finite.

La toate cele trei variante posibile componentele lichide se pulverizează cu ajutorul unor pompe dozatoare automate. Diametrul duzelor utilizate este de 1,2—1,8 mm, iar presiunea de lucru de 40—70 ats, temperatura materialului pulverizat atingînd, în funcție de viscozitate, 30—50°C.

Sistematizînd cunoștințele teoretice și experimentale, rezultă schema principială a unei instalații de amestecare prin pulverizare, pentru pilotare și realizare industrială, pe principiul pulverizării pe o suprafață reînnoită prin rotirea întregii aparaturi.

Pe o sită specială se sortează toate produsele în trei fracțiuni, astfel:

I particule mai mici de 0,15 mm;

II particule între 0,15 și 2 mm;

III particule mai mari de 2 mm.

Fracțiunea I reprezintă praful care se recirculă într-o șarjă următoare în amestecător. Fracțiunea II este produsul finit comercializabil, iar fracțiunea III reprezintă refuzul sitei (care se minimalizează în timpul cernerii) ce se macină ulterior.

În practică se folosesc aparate cu capacitate utilă tip amestecare prin pulverizare „Sprühmischtrommel" de 250, 500 și 750 kg. Aceste aparate consumă circa 3 cP, pe cînd aparate de mărime similară, dar cu agitator mecanic în mișcare, consumă 15—20 cP.

CONCLUZII

Comparînd metodele clasice de uscare prin pulverizare cu variantele moderne ale metodelor de amestecare prin pulverizare, rezultă avantajele econo-

mice și ale concepției constructive ale celor din urmă. Acestea cîștigă teren din ce în ce mai mult în industrie, acoperind o parte din producția mondială actuală de detergenți, însă fără pretenția de a înlătura total metodele de uscare.

Din analiza devizelor lucrărilor necesare pentru o instalație de condiționare-uscare detergenți de 5 000 t/an detergent cu 20% substanță activă, rezultă un efort financiar de circa 8 000 000 lei, pe cînd o instalație de amestecare prin pulverizare, cu o productivitate identică, exprimată în detergent convențional, rezultă o investiție sub 1 000 000 lei, în condițiile unei mecanizări satisfăcătoare.

Amestecătorul-tambur rotativ cu pulverizare, deși este un aparat relativ simplu, corespunde pentru obținerea unui praf bun de spălare. Se pot include cantități mai mari de agenți neionici decît la uscarea prin pulverizare, pentru a le face apte pentru anumite utilizări. Costul utilităților este considerabil mai mic decît la instalația de uscare (la care se lucrează cu paste de detergenți de circa 50% substanță solidă, apa trebuind să fie evaporată în timpul uscării), pentrucă în cazul amestecătoarelor cu pulverizare se pot folosi concentrate de substanță activă.

În această ordine de idei, în cazul amestecătoarelor prin pulverizare rezultă economisirea întregii cantități de combustibil necesar procesului uscării: circa 0,080 t motorină/t produs uscat cu 20% substanță activă, respectiv circa 300 $\frac{\text{Nm}^3 \text{ gaz metan}}{\text{t produs uscat s.a. } 20\%}$,

Deservirea unei instalații de amestecare prin pulverizare se poate executa, inclusiv alimentarea cu materii prime, de către doi operatori pe schimb, pe cînd instalațiile de condiționare-uscare în funcțiune sînt deservite de 5—7 operatori pe schimb, în funcție de tehnicitatea atinsă.

Volumul clădit al unei instalații de condiționare-uscare reprezintă 5 000 m^3 și ocupă o suprafață de teren de 350—400 m^2, avînd 2—4 niveluri tehnologice, în funcție de compartimentul tehnologic considerat.

O instalație formată din amestecătoare prin pulverizare, tot la o productivitate de 5 000 t/an detergent convențional cu 20% substanță activă ocupă maximum 100 m^2 suprafață de teren la un volum clădit de 800—1 000 m^3, fiind deservit de la două niveluri tehnologice.

Aceasta se explică prin suprimarea întregii părți de instalație de condiționare clasică și prin faptul că instalația de amestecare reprezintă un volum și un tonaj mult mai mic decît un atomizor cu sistemul de cicloane și celelalte utilaje anexe. Frecările fiind minimale în cazul unui tambur rotativ consumul de putere este minim.

Energia electrică consumată de o instalație de uscare de 5 000 t/an (luat ca mărime de comparație) reprezintă 200—205 kWh/t produs, iar la o instalație de amestecare prin pulverizare nu depășește 30—40 kWh/t produs.

În cazul amestecării prin pulverizare, forma de prezentare fizică a produsului, față de produsele obținute prin uscare, este diferită și acceptarea formei noi de către consumatori este o problemă de psihologie comercială. Obținerea unor produse prezentabile din punct de vedere comercial necesită însă o cernere atît a materiilor prime, cît și a produsului finit.

Deci, există practic posibilitatea aplicării și a metodei de amestecare prin pulverizare pentru detergenți de larg consum, ieftini, cu conținut variabil de substanță activă și de receptură adoptată, în game largi.

Notă

(1) În articolul de față s-a folosit noțiunea de « *condiționarea detergenților* » pentru desemnarea operațiilor prin care se pregătesc în procedeele clasice detergenții de larg consum, pentru realizarea unei compoziții finale, apte pentru utilizare, prescrise de receptura adoptată, după operația de uscare în atomizor.

(2) Tot ca operații de « *condiționarea detergenților* » realizate prin principii aparative noi, s-au definit operațiile de amestecare (cu sau fără pulverizare de lichide), prin care se obține receptura adoptată a detergentului de larg consum.

În acest al doilea caz (2) « *conditionarea detergenților* » obținută printr-un procedeu de bază de amestecare simultană cu o pulverizare la rece, are același efect final ca și operația « *condiționarea detergenților* » clasică din primul caz (1), urmată de operația de uscare în atomizoare.

Bibliografie

1. Pfrengle, O. și Pietruck, Ch. Aufsprüh- und Sprühmisch-Verfahren zur Herstellung von Waschmitteln, FSA **65**, 1963, p. 57—63.
2. * * * Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie Urban & Schwarzenber München-Berlin, 1951, Band. 1: Chemische Apparatebau und Verfahrenstechnik. Kap. Gastrennung/Gasreinigung, p. 375—376.
3. Pfrengle, O. Waschmittelherstellung durch Sprühmischer, Tenside **2**, nr. 5, 1965, p. 146.
4. Faulhaber, A. Universal-Sprühnebel-Mischer zur Herstellung von pulverförmigen Wasch-Spühl- und Reinigungsmitteln, SÖFW, 87, 1961, p. 785—789.
5. Tschakert, H. E. Universal-Sprühnebel-Mischer zur Herstellung von pulverförmigen Wasch-Spühl- und Reinigungsmitteln, SÖFW, 1961, p. 789—794.
6. Tschakert, H. E., Pulverförmige Sprühprodukte mit dem Spangenberg-Sprühnebelmischer. SÖFW **88**, 1962, p. 224—234.
7. Stache, H. Über die Eignung neuer Waschrohstoffe für moderne Misch- und Sprühverfahren. SÖFW **92**, 1966, p. 123—127.
8. Zilske, H. Die Herstellung moderner Wasch- und Reinigungsmittel nach dem Sprühmisch: Verfahren. SÖFW **90**, 1964, p. 835—839.
9. Merkenick, K. Waschmittelherstellung im Luftwirbelmischer FSA, **68**, mart. 1966, p. 226—229.
10. * * * Die doppeltkonische Sprühmischtrommel. Patentanspruch: Franz, P. 1315484, după (3).
11. * * * Apparative Einzelheiten des Wirbelschichtverfahrens. Franz, P. brevet francez 1279005, după (3).
12. * * * DAS 1000122-Aufsprühen von bis zu 10% nichtionogenem Tensid după (3).
13. * * * DAS 1098132-Aufsprühen von mehr als 30% nichtionogenem Tensid după (3).
14. * * * DAS 1125580, după (3).
15. * * * DAS 1107870, după (3).
16. Pfrengle, O. Die Aufsprüh-Geschwindigkeit beim Sprühmisch verfahren zur Waschmittel-Herstellung, FSA, **67**, 1965, p. 233—237.
17. * * * Chemie-Ing.-Technik. 30 Die Festigkeit Kompaktdisperser Granulatkörner. H. Rumpf: Grundlagen und Methoden des Granulierens. 2 Teil, 1958, p. 146—158.
18. * * * Tenside 3. 1966, nr. 6, p. 221—222. Möglichkeiten zur nachträglichen Verbesserung stäubender Waschmittel, G. Eckert VEB Fettchemie, Karl Marx Stadt. Al treilea Simpozion internațional de agenți activi de suprafață, 29—31 mart. 1966, Berlin.
19. Pfrengle, O., Budenheim: Die Hydrolyse von Natriumpolyphosphaten beim Sprühtrocknen von Waschmittel-Ansätzen, FSA 2, **58**, Jahrgang 11, 1956, p. 970.

St. Gîrlaşu şi A. Bocşe

Instalaţie pneumatică pentru modelarea circuitelor de reglare a proceselor lente (chimice)

1. Utilizarea ştandurilor de modelare pentru circuite de reglare

Pentru modelarea circuitelor de reglare a proceselor tehnologice relativ lente [1, 2], s-au realizat ştanduri speciale cu aparataj pneumatic, care sînt folosite la:

a. Verificarea gradului de reglabilitate al unor obiecte de reglare automată.

b. Acordarea regulatoarelor în laborator în condiţii similare cu cele din instalaţie.

c. Utilizarea, în scopuri didactice, ca modele de circuite de reglare.

Standurile pentru modelarea circuitelor de reglare se bazează pe posibilitatea obţinerii în laborator a unor curbe de răspuns indiciale (cînd la intrare se aplică o variaţie treaptă), întrutotul asemănătoare cu cele obţinute pe instalaţiile tehnologice.

La o curbă indicială experimentală, se determină timpul mort T_m şi timpul de compensare T_c, trasînd o tangentă prin punctul de inflexiune M.

Obiectul de reglare este simulat în ştand printr-o succesiune de elemente funcţionale de tipul aperiodic (RC). Între raportul $\frac{T_c}{T_m}$ şi numărul elementelor aperiodice există o relaţie simplă care este independentă de constanta de timp a fiecărui element [1]. Raportul $\frac{T_c}{T_m}$ constituie criteriul pentru aprecierea gradului de reglabilitate al procesului. Numărul de elemente aperiodice n în funcţie de acest raport este dat în figura 2. Funcţia de transfer a obiectului de reglare cu n elemente aperiodice este:

$$F(s) = \frac{G}{(1 + T_1 s)(L + T_2 s) \ldots (1 + T_n s)} \quad (1)$$

în cazul în care: $T_i = T\,(i = 1 \ldots n)$:

$$F(s) = \frac{G}{(1 + Ts)^n}, \quad (2)$$

unde constanta de timp echivalentă $T = RC$ pentru elementele aperiodice identice se obţine din curba indicată în figura 3, prin determinarea raportului $\frac{T_m}{T}$, T_m fiind determinat în prealabil din figura 1.

Curba indicială experimentală a obiectului de reglare se determină pe circuitul de reglare deschis, adică în situaţia în care maneta regulatorului se află în poziţia «manual». Prin variaţia în treaptă a mărimii de comandă X_p, la ieşirea obiectului se obţine înregistrată curba indicială, adică variaţia în raport cu timpul parametrului reglat $x = f(t)$. În funcţie de structura internă a obiectului de reglare

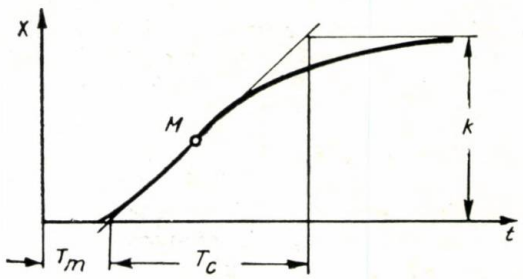


Fig. 1. Curba de răspuns indicială. T_m — timpul mort; T_c — timpul de compensare.

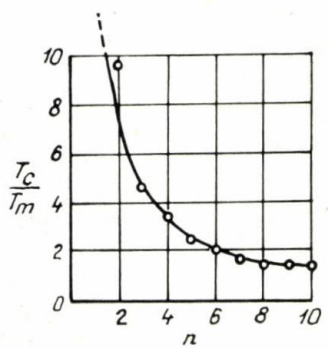


Fig. 2. Determinarea numărului n de elemente aperiodice.

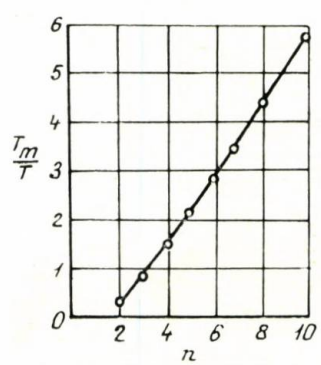


Fig. 3. Determinarea constantei de timp echivalente T.

St. Gîrlaşu şi A. Bocşe

Instalaţie pneumatică pentru modelarea circuitelor de reglare a proceselor lente (chimice)

1. Utilizarea ştandurilor de modelare pentru circuite de reglare

Pentru modelarea circuitelor de reglare a proceselor tehnologice relativ lente [1, 2], s-au realizat ştanduri speciale cu aparataj pneumatic, care sînt folosite la:

a. Verificarea gradului de reglabilitate al unor obiecte de reglare automată.

b. Acordarea regulatoarelor în laborator în condiţii similare cu cele din instalaţie.

c. Utilizarea, în scopuri didactice, ca modele de circuite de reglare.

Standurile pentru modelarea circuitelor de reglare se bazează pe posibilitatea obţinerii în laborator a unor curbe de răspuns indiciale (cînd la intrare se aplică o variaţie treaptă), întrutotul asemănătoare cu cele obţinute pe instalaţiile tehnologice.

La o curbă indicială experimentală, se determină timpul mort T_m şi timpul de compensare T_c, trasînd o tangentă prin punctul de inflexiune M.

Obiectul de reglare este simulat în ştand printr-o succesiune de elemente funcţionale de tipul aperiodic (RC). Între raportul $\frac{T_c}{T_m}$ şi numărul elementelor aperiodice există o relaţie simplă care este independentă de constanta de timp a fiecărui element [1]. Raportul $\frac{T_c}{T_m}$ constituie criteriul pentru aprecierea gradului de reglabilitate al procesului. Numărul de elemente aperiodice n în funcţie de acest raport este dat în figura 2. Funcţia de transfer a obiectului de reglare cu n elemente aperiodice este:

$$F(s) = \frac{G}{(1 + T_1 s)(L + T_2 s) \ldots (1 + T_n s)} \quad (1)$$

în cazul în care: $T_i = T\,(i = 1 \ldots n)$:

$$F(s) = \frac{G}{(1 + Ts)^n}, \quad (2)$$

unde constanta de timp echivalentă $T = RC$ pentru elementele aperiodice identice se obţine din curba indicată în figura 3, prin determinarea raportului $\frac{T_m}{T}$, T_m fiind determinat în prealabil din figura 1.

Curba indicială experimentală a obiectului de reglare se determină pe circuitul de reglare deschis, adică în situaţia în care maneta regulatorului se află în poziţia «manual». Prin variaţia în treaptă a mărimii de comandă X_p, la ieşirea obiectului se obţine înregistrată curba indicială, adică variaţia în raport cu timpul parametrului reglat $x = f(t)$. În funcţie de structura internă a obiectului de reglare

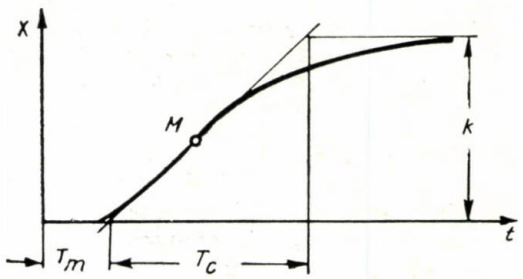


Fig. 1. Curba de răspuns indicială. T_m — timpul mort; T_c — timpul de compensare.

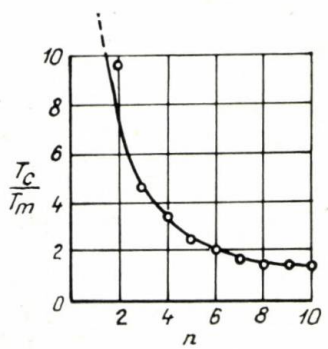


Fig. 2. Determinarea numărului n de elemente aperiodice.

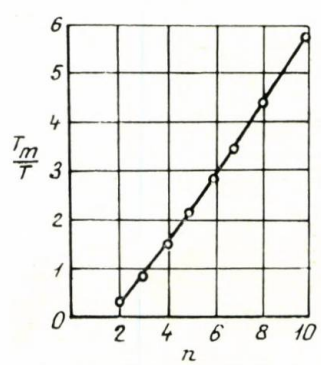


Fig. 3. Determinarea constantei de timp echivalente T.

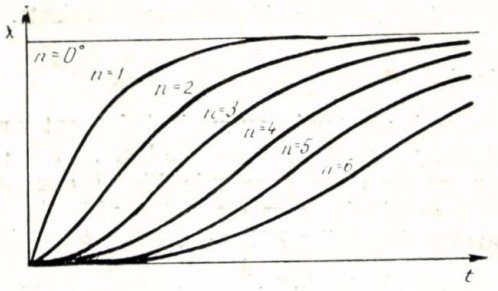


Fig. 4. Curbele indiciale ale unor obiecte de reglare de ordinul n format din elemente aperiodice identice.

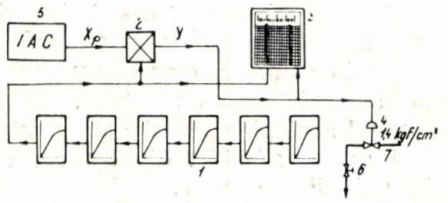


Fig. 5. Schema simplificată a standului de modelare pentru circuitele pneumatice de reglare automată:

1 — element analogic aperiodic; *2* — regulator; *3* — înregistrator; *4* — element de execuție; *5* — instalație pneumatică pentru furnizarea valorii prescrise; *6* — robinet de ștrangulare; X_p — valoarea prescrisă; X — parametrul reglat; Y — mărimea de execuție.

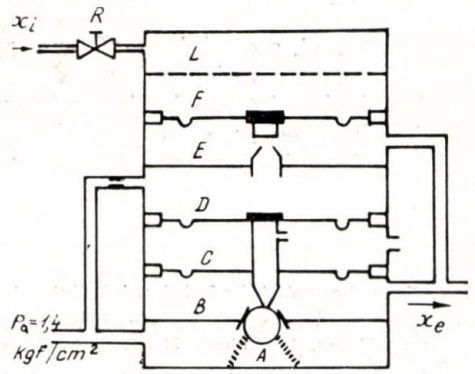


Fig. 6. Elementul pneumatic aperiodic:

R — rezistență pneumatică ; *A* — camera de alimentare; *B* — camera de ieșire; *C* — camera de evacuare; *D* — camera de comandă; *E* — camera de reacție; *F* — camera de intrare a releului; *L* — camera de egalizare pentru acțiunea integrală a regulatorului 4 RB — 32 A; X_i — mărimea de intrare; X_e — mărimea de ieșire.

care poate conține o combinație de elemente aperiodice, oscilatoare, cu întîrziere pură sau integratoare, legate în serie sau în paralel, curba indicială va avea alura uneia dintre curbele indicate în figura 4.

În această figură s-au reprezentat curbele indiciale obținute pe obiectul de reglare simulat în stand, avînd unul sau mai multe elemente aperiodice legate în serie. Astfel la curba experimentală obținută pe instalație tehnologică și care are forma din figura 1 se determină caracteristicile T_m și T_c și cunoscînd astfel raportul $\frac{T_c}{T_m}$ se determină numărul de elemente analogice ce trebuie conectate în serie pe stand, pentru a simula caracteristica reală a procesului. Utilizînd curba din figura 3 se determină constanta de timp $T = RC$ a elementului aperiodic, la care se vor acorda cele n elemente aperiodice din obiectul de reglare al standului.

Prin acest procedeu aproximativ, procesul real se poate înlocui cu unul sau mai multe elemente aperiodice din standul pneumatic, obținîndu-se modelarea circuitului de reglare, astfel încît caracteristicile curbei indiciale obținute pe model să coincidă cu caracteristicile curbei indiciale obținute pe instalația tehnologică. Pe acest stand se pot elabora scheme de circuite simple și complexe de reglare automată, pe care se vor acorda regulatoarele ce vor fi folosite în instalațiile automatizate. Acordarea pe model se face în mod aproximativ, urmînd ca ajustarea definitivă să se realizeze pe proces.

2. Descrierea instalației realizate

Multe întreprinderi cu instalații automatizate și-au realizat în laborator standuri de modelare pentru acordarea buclelor de reglare, iar unele firme constructoare au elaborat standuri pneumatice cunoscute pe piața europeană [2]. Standul pneumatic de modelare este format din blocul analogic, realizat din șase elemente aperiodice, separate între ele prin amplificatoare pneumatice unificate, un element de execuție pneumatic, regulatorul care urmează a fi acordat, un înregistrator pneumatic pentru doi sau trei parametri și o instalație pneumatică pentru furnizarea aerului comprimat de alimentare la presiunea de 1,4 kgf/cm² și pentru instituirea mărimilor de comandă la regulator (program constant, variație în treaptă, variație sinusoidală etc.). Schema de principiu este indicată în figura 5.

Blocul de elemente analogice s-a realizat din anumite subansambluri ale unor aparate pneumatice unificate din sistemul SRUP (AUS), și anume din releul intermediar RIP-1 și blocul regulator 4 RB-32A.

Pentru obținerea elementului aperiodic RC, urmat de amplificatorul pneumatic de separare, se folosește integral releul intermediar RIP-1, de la care se înlătură capacul superior și peste care se montează tronsonul corespunzător acțiunii integrale de la blocul regulator 4 RB-32A, care se închide la paratea superioară cu capacul rămas de la releul intermediar (fig. 6). În acest fel, volumul care constituie capacitatea pneumatică C este format din camera F a releului intermediar și camera de egalizare L a blocului de reglare 4RB-32A [4]. Robinetul de ștrangulare pentru realizarea rezistenței pneumatice este montat direct la tronsonul acțiunii, integrale, așa cum apare la regulatorul 4RB-32A.

Întregul ansamblu are o construcție compactă, fără conducte de legătură între elementul aperiodic și amplificatorul pneumatic, fiind montat pe un sertar metalic, care culisează pe șine de ghidaj în standul propriu-zis. Schema de principiu a elementului aperiodic este indicată în figura 5.

Pe sertar sînt montate bornele pneumatice pentru alimentare cu aer comprimat și bornele de intrare și ieșire în elementul aperiodic. În cazul în care din

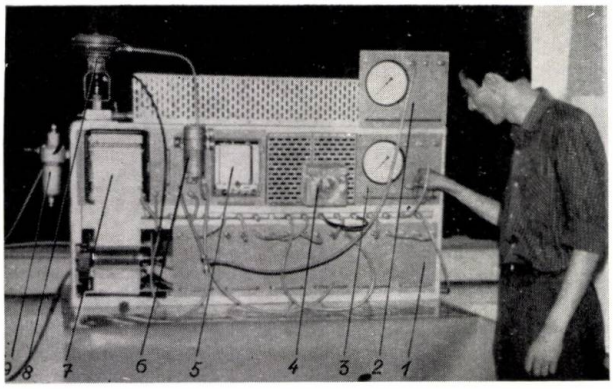


Fig. 7. Standul de modelare realizat din elemente SRUP: *1* — sertar cu elemente analogic aperiodic; *2* — bloc pneumatic pentru furnizarea valorii prescrise; *3* — bloc pneumatic pentru furnizarea variației de presiune în treaptă; *4* — regulator PID Eckardt; *5* — înregistrator cu panouri de comandă și comutator pneumatic; *6* — regulator PI 4 RB-32A; *7* — înregistrator pentru doi parametrii cu 22 trepte de viteză pentru deplasarea diagramei; *8* — ventil de reglare; *9* — stația de reducere.

examinarea curbei indiciale a obiectului tehnologic, rezultă ca la raportul $\frac{T_s}{T_m}$ corespunde un factor de multiplicitate de exemplu $n = 3$, se vor conecta în serie trei blocuri aperiodice, a căror constantă de timp se va potrivi la valoarea medie T obținută din graficul din figura 3, restul blocurilor nefiind incluse în bucla de reglare. Legăturile pneumatice se fac prin conducte prevăzute cu un sistem de etanșare cu sferă metalică, realizat prin perfecționarea și adaptarea celui existent la placa cu borne pneumatice a regulatorului 4BR-32A. Pentru înregistrarea parametrului reglat și a valorii prescrise, s-a prevăzut un aparat secundar înregistrator cu indicarea și înregistrarea a doi parametri, prevăzut cu posibilitatea de a schimba viteza de deplasare a benzii în 22 de trepte de la 60 la 9 600 mm/h. Standul permite realizarea unor scheme de automatizare convențională, complexe ca reglări, în cascadă și reglări de raport, prin utilizarea simultană a cel puțin două regulatoare, care urmează a fi racordate, și a unor blocuri pneumatice cu destinație specială, ca: sumatoare, multiplicatoare, punți pneumatice, extractoare de rădăcină pătrată etc.

Utilizarea înregistratorului cu viteză de deplasare a benzii în trepte și limite largi, va permite perfecționarea standului pentru determinarea caracteristicilor de frecvență ale obiectelor automatizate.

Concluzii

Se descrie un stand pneumatic de laborator pentru modelarea proceselor tehnologice lente. Partea esențială a standului o constituie blocul analogic de elemente aperiodice care este construită din subansambluri ale blocurilor RIP-1 și 4 RB-32A din sistemul unificat SRUP (AUS), foarte răspîndit în instalațiile automatizate din industria noastră chimică și petrolieră.

Acest stand are următoarele particularități:

a. Prin utilizarea tronsonului de la blocul 4RB-32A cu ventilul de strangulare pentru stabilirea timpului integral, la elementul aperiodic se poate realiza etalonarea constantei de timp T, ceea ce ușurează munca de acordare a regulatoarelor pe stand.

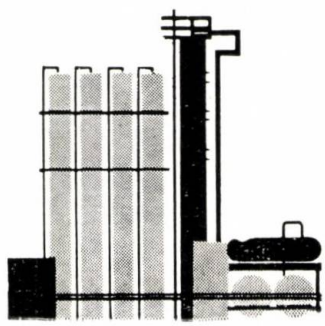
b. Elementul analogic aperiodic are o construcție compactă și ușor realizabilă din aparate existente în dotația unităților noastre.

c. Aparatul secundar înregistrator are o construcție specială, cu limite largi ale vitezelor de antrenare a benzii de înregistrare, permițînd extinderea ulterioară a standului pentru determinarea caracteristicilor de frecvență ale obiectelor automatizate. Construirea standului a dus la o economie însemnată de valută străină, evitînd importul unui stand cu caracteristici similare.

În prezent standul, a cărei fotografie este prezentate în figura 7 este utilizat intens la acordarea regulatoarelor [5] din instalațiile tehnologice în curs de punere în funcțiune, pentru proiectarea și realizarea unor noi bucle de reglare, precum și pentru scopuri didactice.

Bibliografie

1. Piwinge, F. Regelungstechnik für Praktiker, VDI-Verlag, Duseldorf, 1965.
2. Kowalski, H. Pneumatischer Modellregelkreis und einige seiner Anwendungsmoglichkeiten, Sonderdruck 2162-5, J. C. Eckardt AG, Studtgart — Bad Constatt, 1965.
3. Piwinger, F. Auswahl von Regelgeräten und Anpassung der Regeleinrichtung an die Regelstrecke, Sonderdruck 1113-2 J. C. Eckardt, Studtgart-Bad Constatt, 1964.
4. Popa, A. și Petcu, D. Sistemele unificate pneumatice AUS și SRUP, montare, reglare, utilizare, Ed. tehnică, București, 1964, p. 213.
5. Murriell, P. W. și Smith, C. L. Metode pentru determinarea corectă a parametrilor de acordare a instalațiilor de comandă și reglare automată. În: Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, **45**, nr. 2, febr. 1966, p. 105—124.



M. Löbel

UNELE PROBLEME ACTUALE ALE INDUSTRIEI CHIMICE

În ultimul sfert de veac, industria chimică și-a schimbat, pe plan mondial, poziția pe care a deținut-o, trecînd de la o industrie de tonaj relativ redus de produse auxiliare necesare altor ramuri industriale, la o industrie furnizoare de produse de masă strict necesare dezvoltării agriculturii, industriei și construcțiilor, devenind astfel o ramură industrială de bază în procesul rapid de dezvoltare materială și socială prin care trece omenirea în perioada contemporană.

În comparație cu celelalte ramuri ale industriei, în ultimii ani, în țările industrializate industria chimică a cunoscut unul din cei mai mari indici de creștere a producției, valoarea producției de produse chimice crescînd pe plan mondial de la 38 miliarde dolari în anul 1952 la 119 miliarde dolari în anul 1966.

Factorii principali care au contribuit la crearea actualei poziții a industriei chimice în dezvoltarea economică a societății sînt următorii:

— realizarea unor compuși chimici noi, cu proprietăți superioare celor existenți, cum sînt fibrele sintetice, materialele plastice, cauciucurile sintetice, detergenții și altele, ca urmare a dezvoltării rapide a activității de cercetare în domeniul chimiei;

— realizarea unor procese tehnologice continue pentru obținerea produselor în condiții economice cît mai avantajoase, ca urmare a dezvoltării activității de cercetare în domeniul tehnologiei chimice;

— realizarea unor instalații unitare, cu capacități de producție foarte mari și cu investiții specifice și cheltuieli de exploatare corespunzătoare minime, ca urmare a progreselor realizate în ingineria chimică, în ingineria reacțiilor chimice și în cea a construcțiilor de mașini și utilaje.

Rezultatele practice pozitive ale acestor activități se reflectă nu numai prin creșterea volumului producției de produse chimice, ci și prin scăderea prețului de vînzare al acestora. Astfel, în S.U.A., în ultimii zece ani, în timp ce nivelul prețurilor întregii producții industriale a crescut cu 10% nivelul mediu al prețurilor produselor chimice s-a menținut practic constant [2]. Pe ramuri principale trebuie arătat că prețurile medii ale produselor anorganice au crescut în ultimul deceniu cu aproape 11%, încadrîndu-se astfel în indicele mediu general de creștere a prețurilor din S.U.A., în timp ce prețurile medii pentru materialele plastice au scăzut în aceeași perioadă cu 16%, iar cele ale produselor organice cu 7%. Printre produsele la care progresele tehnico-științifice au permis scăderile cele mai mari de prețuri sînt de menționat polietilena cu un indice mediu anual de scădere a prețului de 11%, policlorura de vinil cu un indice mediu anual de scădere a prețului de, 8% fenolul și anhidrida ftalică cu 9%, stirenul și acrilonitrilul cu 7%.

Studiile de perspectivă efectuate într-o serie de țări industrializate cu privire la dezvoltarea industriei chimice duc la concluzia că datorită necesităților în continuă creștere de hrană, îmbrăcăminte și alte bunuri de consum ale omenirii și contribuției importante pe care o aduce industria chimică la satisfacerea acestor necesități, ritmul de dezvoltare al industriei chimice va fi tot atît de susținut în anii care urmează. Astfel, se apreciază că pentru acoperirea nevoilor de hrană, ale omenirii pînă la sfîrșitul acestui secol, producția mondială de îngrășăminte azotoase va crește de la circa 20 mil. t azot, cît este în prezent, la aproximativ 100 mil. t în anul 1980 și, respectiv, 200 mil. t în anul 2 000 [3].

În ceea ce privește materialele plastice, acestora li se întrevede pînă la sfîrșitul secolului un indice de creștere mediu anual de 8—9% în comparație cu o creștere medie anuală de 4% a întregii producții industriale. Pentru producția de produse petrochimice în țările capitaliste se întrevede o creștere de la 27 mil. t în anul 1965 la 200 mil. t în anul 1985 [4]. Exemple reprezentative de dezvoltări recente și de perspectivă sînt foarte numeroase în industria chimică și confirmă rolul din ce în ce mai important pe care această ramură industrială îl deține în dezvoltarea bazei materiale a întregii omeniri.

În decursul acestui proces de dezvoltare au avut loc și importante schimbări în ceea ce privește baza de materii prime. Dacă în industria anorganică se poate vorbi în principal despre o lărgire sistematică a acestei baze ca urmare a creșterii volumului producției și a extinderii profilului de fabricație, în industria de sinteză organică, precum și în industria azotului trecerea de la cărbuni la gaze naturale și produse petroliere apare ca un proces ireversibil caracteristic perioadei menționate, noțiunea de rafinării chimice devenind o realitate ca urmare a dezvoltării petrochimiei. Energia (termică, electrică și mecanică) care ocupă o pondere importantă în structura prețului de cost al producției de produse chimice (în medie 12% în industria chimică din Republica Federală a Germaniei), constituie pentru unele ramuri ale industriei chimice, ca: industria electrochimică și industria electrotermică, o materie primă care face ca dezvoltarea acestora să fie condiționată de asigurarea aprovizionării cu energie.

Tot în decursul acestui proces de dezvoltare, a luat ființă, în țările industrializate, o nouă ramură de activitate, și anume, industria instalațiilor chimice, care se ocupă cu proiectarea, realizarea de echipamente și utilaje, montarea și punerea în funcțiune a noilor instalații. Această ramură industrială a acumulat o experiență bogată în S.U.A. și se află într-o fază

mai puțin dezvoltată în țările din vestul Europei. Într-un articol apărut în 1966 [5] cu privire la stadiul actual de dezvoltare a industriei instalațiilor chimice în Anglia, se analizează problemele principale care se pun acestei ramuri, subliniindu-se în mod expres situația grea și necompetitivă în ceea ce privește termenele de livrare a utilajelor de către uzinele constructoare. Alte probleme sînt calitatea uneori necorespunzătoare a unora dintre utilaje, necesitatea extinderii sistematice a cercetărilor tehnologice în fază pilot și semiindustrială și necesitatea organizării unui sistem unitar de culegere de date necesare dimensionării funcționale a utilajelor pe parcursul proiectării acestora.

De asemenea, se subliniază rămînerea în urmă a construcțiilor de utilaje, ca urmare a unei activități prea reduse de tipizare, și necesitatea organizării la nivel de stat a unor mijloace moderne și riguroase de control al execuției utilajelor pentru ca să poată fi reduși actualii coeficienți de siguranță luați în calculele de dimensionare de rezistență ce sînt considerați a fi prea mari. Deși pentru remedierea unora dintre dificultățile menționate s-au luat măsuri, Ministerul Tehnologiei înființînd, de exemplu, un serviciu de stat pentru culegerea și furnizarea de date de proiectare, iar o altă organizație de proiectare fiind echipată cu un calculator electronic pentru dimensionarea utilajelor necesare industriei chimice, se consideră că aceste măsuri sînt insuficiente.

O altă deficiență a industriei de instalații chimice din Anglia, în comparație cu S.U.A., constă în insuficienta informare în problemele de conjunctură.

Dificultăți mai puțin numeroase se semnalează și în industria instalațiilor chimice din S.U.A. [6]. Aceste dificultăți sînt de dată mai recentă și constau în principal în tendința de prelungire în anul 1966, în comparație cu anii 1964 și 1965, a duratei de livrare a unor utilaje, ca urmare a cerințelor de utilaje mereu în creștere. Astfel, durata de livrare a pompelor a crescut de la 3—4 luni în anul 1965 la peste 6 luni în 1966, a compresoarelor de la 3 la 6—7 luni, a rezervoarelor și a reactoarelor de la 12—14 la 18—25 săptămîni, a schimbătoarelor de căldură pentru presiuni înalte de la 28—36 la 55—60 săptămîni, iar a recipientelor pentru presiuni înalte de la 28—36 la 55—60 săptămîni. Durata de livrare a echipamentelor de filtrare a crescut de la 18—30 la 22—38 săptămîni, iar cea a motoarelor electrice de la 12—16 la 36—40 săptămîni. Întîrzieri mari se observă și în livrarea conductelor și a armăturilor, termenele de livrare crescînd de la 8—12 sătpămîni în 1964, la 18—24 săptămîni în 1966. Efectul practic al acestor întîrzieri se reflectă în perioada de montaj al unei instalații, care a crescut în ultimii doi ani cu 10—50%, și în efortul de investiții, care a crescut în aceeași perioadă cu 10—15%. În general, durata realizării unei instalații în industria chimică a crescut de la 12—15 la 14—24 luni.

Pentru reducerea duratei de realizare, cîteva firme mari constructoare de utilaj chimic au propus extinderea utilizării de utilaje tipizate pentru care se poate trece la o fabricație de serie pentru subansambluri sau chiar utilaje complete, urmînd ca numai pentru utilaje speciale cu caracter de unicat să se realizeze o proiectare și o execuție cu ciclu lung de fabricație.

Tendința de scădere a prețurilor de vînzare ale produselor chimice, ca efect al unor evidente progrese de ordin tehnico-științific și de organizare a procesului de producție, pun întreprinderilor existente care utilizează procedee de fabricație învechite sau care dețin capacități de producție mici, cu o manoperă specifică inerent ridicată, probleme deosebit de grele, care pot ajunge chiar pînă la oportunitatea menținerii în funcțiune a unor instalații existente. Ca urmare a acestei situații, în S.U.A., de exemplu, a apărut în ultimii ani o piață a utilajelor chimice de ocazie, provenite din dezafectarea înainte de termen a unor instalații devenite nerentabile.

Este de menționat însă că aceste utilaje își găsesc cu ușurință utilizare în cadrul unor instalații noi, ca urmare a unui avantaj foarte important în prezent, și anume a faptului că pot fi livrate în termen mult mai scurt decît cele oferite de constructorii de utilaje.

Probleme deosebit de complexe se pun și în fața titularilor de noi investiții din țările capitaliste, care trebuie să găsească mijloacele corespunzătoare de rezolvare a neconcordanței ce apare între tendința de scădere a prețurilor produselor chimice, pe de o parte, și creșterea continuă a prețurilor utilajelor, efect al tendinței de creștere generală a prețului produselor industriale, la care se mai adaugă și scumpirea suplimentară a noilor instalații, ca urmare a completării echipamentului tehnologic cu dispozitive de automatizare eficiente dar inițial costisitoare.

Pentru o orientare de perspectivă cît mai corectă, într-o serie de țări industrializate cercetarea pieții, adică studierea conjuncturii pentru un anumit produs, a devenit o specialitate nouă, în care calculatoarele electronice sînt un instrument uzual. Astfel, pe baza cercetărilor conjuncturale efectuate în anul trecut în S.U.A., pentru cîteva produse chimice principale s-au determinat, fără prea mari erori, dinamicile de producție, tehnologiile ce se vor aplica, capacitățile de producție minime economice și evoluția prețului de vînzare pînă la nivelul anului 1970. Pe baza acestor studii a rezultat că prețul produselor anorganice va continua să crească în medie cu 1%/an, iar cel al materialelor plastice va continua să scadă cu un indice mai mic decît cel realizat în ultimii ani. Prețul fibrelor sintetice va începe să scadă în medie cu peste 2%/an. Concluzii la fel de utile s-au determinat și cu privire la tehnologiile ce urmează a fi extinse în perspectivă, precum și cu privire la capacitățile minime economice a căror tendință este în evidentă creștere. Deși aceste concluzii sînt evident valabile condițiilor specifice din S.U.A., activitatea de cercetare conjuncturală, atît pe linie tehnică, cît și pe linie economică, a devenit, în condițiile actuale, indispensabilă dezvoltării industriei chimice din orice altă țară.

În perioada actuală, procesul de dezvoltare a industriei chimice în țările capitaliste se caracterizează printr-o concurență ascuțită în cîștigarea de noi piețe de desfacere, și în căutarea unor mijloace cît mai eficiente de reducere a prețului de cost. Și dacă pentru produsele noi, în perioada de lansare, condiția principală pentru asigurarea desfacerii este fabricarea acestora la un preț comparabil cu cel a

produselor pe care le înlocuiește, în cazul unor produse de fabricație curentă problemele ce se pun producătorilor de produse chimice sînt mult mai complexe.

Pentru rezolvarea lor s-au analizat în mod practic, în fiecare caz în parte, toate elementele componente ale prețului de cost, acționîndu-se asupra unuia sau mai multora din acestea ori de cîte ori a fost posibil.

Pe baza acestor analize mijloacele de reducere a prețului de cost în industria chimică sînt multiple și pot fi grupate în două mari categorii:

— înlocuirea unor procedee existente cu altele noi, mai avantajoase din punctul de vedere al costului materiilor prime, al utilităților, al cheltuielilor de exploatare și întreținere sau al investiției specifice;

— realizarea unor linii tehnologice de capacități cît mai mari, care permit o reducere a investiției și a manoperei specifice.

Din prima categorie fac parte următoarele căi de reducere a prețului de cost:

— îmbunătățirea unor procedee sau faze ale acestora în vederea reducerii consumurilor specifice. Acesta constituie mijlocul cel mai frecvent de reducere a prețului de cost, însă efectele economice nu sînt decît rareori de proporții mari. Celelalte căi enumerate mai jos, deși sînt mai puțin frecvente, au repercursiuni economice importante atunci cînd își găsesc teren aplicativ;

— înlocuirea unor materii prime mai scumpe sau deficitare cu altele mai ieftine sau excedentare, ca, de exemplu, folosirea etilenei în locul acetilenei în fabricarea clorurii de vinil și a acetatului de vinil;

— valorificarea unor subproduse, ca, de exemplu, obținerea acidului acetic din butene sau conversia propilenei la etilenă [7];

— reducerea numărului de faze de fabricație cu o reducere corespunzătoare a investiției specifice, ca, de exemplu, obținerea fosfatului monoamonic prin injectarea amoniacului sub presiune în acid fosforic 49%, urmată de pulverizarea produsului rezultat, procedeu ce permite renunțarea la o instalație de granulare a fosfatului de amoniu [8];

— realizarea unor utilaje noi cu performanțe de exploatare sporite, ca, de exemplu, convertizoarele de amoniac, cu curgere radială a gazelor, pentru instalații de 1 000 t/zi, sau realizarea de schimbătoare de căldură de tip Porobond, care permit reducerea gabaritului de 2—5 ori în comparație cu schimbătoarele de căldură tubulare;

— valorificarea superioară a unor energii reziduale, care permite reducerea consumului specific de energie, ca, de exemplu, la noile instalații de amoniac.

Toate aceste mijloace aplicate efectiv în practica industrială au dus la situația ca ritmul de înlocuire a procedeelor cunoscute cu altele noi să devină în industria chimică din ce în ce mai intens în ultimii ani, chiar și pentru acele tehnologii care au fost considerate ani de-a rîndul a fi clasice.

Paralel cu acestea, o pîrghie considerată de unii specialiști a avea o importanță majoră în reducerea prețului de cost o constutuie posibilitatea de a realiza linii tehnologice cu capacități de producție din ce în ce mai mari. Experiența procedeelor continue și a instalațiilor de capacități tot mai mari a fost preluată de la rafinăriile de petrol o dată cu dezvoltarea petrochimiei. Cauza principală a extinderii rapide a instalațiilor de capacități cît mai mari rezidă în faptul că în medie, față de o instalație de o anumită capacitate luată ca etalon, o instalație cu o capacitate de producție dublă necesită o investiție cu numai 50—60% mai mare și o manoperă în exploatare practic identică. În plus, cu cît capacitatea de producție a unei instalații crește, cu atît apare mai avantajoasă valorificarea unor călduri reziduale, îmbunătățindu-se astfel bilanțul energetic al întregii instalații, iar în unele cazuri apar și posibilități suplimentare de reducere a consumului specific de materii prime. Instalațiile de capacități foarte mari prezintă și unele dezavantaje, dintre care cel mai important constă în asigurarea cu certitudine a plasării producției corespunzătoare mai mare, întrucît a lucra sub capacitatea de producție proiectată duce la reducerea beneficiarului, ca urmare a creșterii cotei de amortizare pe unitatea de produs fabricat. Pentru acoperirea acestui risc și pentru a crea o sursă de beneficii suplimentare, la noile instalații, o dată cu creșterea capacității de producție, se introduc și o serie de îmbunătățiri tehnologice realizate recent și încă neaplicate pe scară largă. Aceste îmbunătățiri prezintă însă riscul de a necesita o perioadă mai îndelungată de punere în funcțiune a instalației, în vederea atingerii parametrilor proiectați, în comparație cu o instalație la care se reproduc toate datele culese pe o instalație similară sau de capacitate apropiată.

Problema instalațiilor mamut, așa cum sînt denumite instalațiile de capacități uriașe realizate recent sau abia proiectate, este viu discutată în cercurile de specialiști din străinătate, datorită dificultăților inerente apărute la punerea în funcțiune a primelor linii de amoniac de 1 000 t/zi, cu o experiență cîștigată la linii cu o capacitate de numai 300 t/zi.

Argumentele ce se aduc împotriva unor instalații mamut sînt în principal următoarele [9]:

— orice omisiuni de proiectare duc la cheltuieli mai mari pentru lichidarea acestora;

— majoritatea utilajelor, avînd dimensiuni foarte mari, nu sînt de fabricație curentă și înlocuirea unor utilaje-cheie cu organe în mișcare, ca, de exemplu, pompe, compresoare etc., implică menținerea unei serii de astfel de utilaje în rezervă, cu investiții suplimentare neproductive;

— defecțiunile de execuție, în special la suduri, precum și defecțiunile de montaj și de punere în funcțiune se fac cu cheltuieli mai mari;

— durata de realizare a investiției și de punere în funcțiune sînt de asemenea mult mai mari.

Fără a le contesta, considerăm că toate dificultățile întîmpinate sînt inerente unui astfel de salt și că progresele actuale realizate atît în domeniul ingineriei chimice cît și în cel al construcției de utilaje permit rezolvarea unor astfel de probleme pe măsură ce se acumulează experiența necesară.

În ultimă analiză, o instalație de amoniac de 300 t/zi realizată acum opt ani era cu mult mai mare în comparație cu instalațiile de amoniac de 5—10 t/zi realizate în anii din preajma celui de-al doilea război mondial, decît o instalație de 1 000 t/zi în comparație cu cea de 300 t/zi.

Este incontestabil că noile instalații implică noi tehnologii pentru realizarea utilajelor de proporții neobișnuite încă, și că pînă la punerea la punct a acestora apar dificultăți inerente.

Cîștigarea de experiență prin cercetări și experimentări, precum și prin punerea în funcțiune a unui număr tot mai mare de astfel de instalații este un proces caracteristic etapei actuale de dezvoltare a industriei chimice ce trebuie parcursă pentru a realiza instalații competitive.

Problemele de detaliu legate de realizarea unor astfel de instalații, prin care se canalizează în principal întreaga dezvoltare de perspectivă a industriei chimice, sînt foarte variate, fiecare dintre ele putînd constitui un obiect de studiu sau de cercetare. Intenția autorului a fost aceea de a prezenta în mod succint cîteva dintre problemele actuale ale industriei chimice, așa cum acestea se reflectă în literatura de specialitate din anul care a trecut. Constatînd că în publicațiile noastre aspectele menționate în acest articol au fost discutate mai rar, ne-am oprit asupra lor, în dauna altor probleme actuale tot atît de importante, cum sînt, de exemplu, cele legate de realizarea de produse noi sau de tipuri noi de utilaje pentru industria chimică, domenii în care, în anul care a trecut, s-au realizat numeroase progrese, din care unele chiar remarcabile.

Bibliografie

1. Winnacker, K. În: Chem. Ind. **19**, nr. 8, 1967, p. 490.
2. Fedor, W. S. În: Chem Eng. News **44**, nr. 38, 1966, p. 80.
3. Lascaud, A. În: Ind. Petrole **35**, nr. 6, 1967, p. 52.
4. Spaght, M. E. În: Chem. Ind. nr. **32**, 1967, p. 1 344.
5. * * * În: Brit. Chem. Eng. **12**, nr. 1, 1967, p. 76.
6. * * * În: Chem. Eng. News, **45**, nr. 2, 1967, p. 28.
7. * * * În: Hydroc. Proces, **46**, nr. 4, 1966, p. 149.
8. * * * În: Chem. Eng. **74**, nr. 15, 1967, p. 183.
9. Holroyd, R. În: Chem. Ind. nr. 31, 1967, p. 1 310.

FINANȚAREA INTRODUCERII TEHNICII NOI ÎN INTREPRINDERI INDUSTRIALE

Comitetul de Stat al Planificării, Ministerul Finanțelor, Banca Națională a Republicii Socialiste România, Direcția Centrală de Statistică au elaborat Instrucțiunile nr. 112.510 pentru aplicarea H.C.M. nr. 121/1963 și H.C.M. nr. 1683/67, cu privire la finanțarea introducerii tehnicii noi în întreprinderi industriale.

În conformitate cu aceste prevederi, finanțarea cheltuielilor necesare realizării sarcinilor pentru introducerea tehnicii noi privind producția industrială, ce decurg din planul tehnic și de cercetări de stat și departamental, se face din „fondul pentru introducerea tehnicii noi". Acest fond se constituie centralizat la dispoziția ministerelor și altor organe centrale, prin contribuția întreprinderilor industriale subordonate.

Din fondul pentru introducerea tehnicii noi se finanțează cheltuielile necesitate de asimilarea de noi produse și instalații, introducerea procedeelor tehnologice noi sau modernizarea produselor și procedeelor tehnologice existente în producție. În cadrul acestor cheltuieli sînt cuprinse documentații tehnice, licențe, modele de referință, mostre de materiale care servesc exclusiv pentru asimilarea în fabricație a produselor și a introducerii proceselor tehnologice noi, procurate din import sau din țară, precum și studii tehnico-economice, proiecte tehnice și de execuție și proiectarea tehnologică. Tot la acest capitol sînt cuprinse: cheltuielile pentru executarea prototipurilor de utilaje, de produse sau de materiale, încercarea și omologarea lor; pregătirea, încercarea și experimentarea industrială a noilor procese tehnologice; reamplasarea, adaptarea sau amenajarea utilajelor și instalațiilor existente necesare asimilării acelor produse, modernizării celor existente sau pentru introducerea de noi procedee tehnologice.

Fondul pentru introducerea tehnicii noi acoperă cheltuielile pentru cercetări cu caracter aplicativ și de dezvoltare care se execută în întreprinderile industriale sau în institutele de cercetări pe bază de contract, destinate să ducă la asimilarea de noi produse și instalații, introducerea de procedee tehnologice noi și modernizarea celor existente în producție. De asemenea, acest fond se folosește în scopul construirii instalațiilor experimentale și stațiilor pilot cu o valoare pînă la 5 mil. lei, destinate asimilării de noi produse și instalații, introducerii de procedee tehnologice noi și modernizării produselor și procedeelor tehnologice existente ca și a standurilor de probă experimentale cu o valoare pînă la 2 milioane lei.

În cazul în care cercetările pentru asimilarea de noi produse sau procedee tehnologice și cele pentru modernizarea celor existente, se efectuează de către un institut de cercetări specializat, pe bază de contract încheiat cu întreprinderile industriale, ministerul va putea aproba, în cazul cînd este mai economic, dotarea cu instalațiile necesare sau construirea unei stații pilot din fondul pentru introducerea tehnicii noi.

Instrucțiunile cuprind indicații importante privind: planificarea, evidența și constituirea fondului pentru introducerea tehnicii noi; planificarea și aprobarea finanțării sarcinilor ce decurg din planul tehnic și de cercetare; finanțarea și creditarea obiectivelor din planul tehnic și de cercetare; recepționarea, decontarea și valorificarea obiectivelor din planul tehnic și de cercetare. Ele sînt întregite cu indicații diverse privind trecerea întreprinderilor de la un organ tutelar la altul, decontarea cheltuielilor, condiții specifice de omologare, amortizări, înregistrarea operațiunilor contabile, raportarea statistică, controlul asupra folosirii fondului pentru tehnica nouă, sarcini noi etc.

Instrucțiunile sînt completate cu numeroase anexe privind situațiile ce se întocmesc, indicații privind evidența contabilă a principalelor operații economice și financiare ce rezultă ca urmare a aplicării hotărîrilor respective.

E. Palibroda

Electroliza — metoda de conversie parțială pentru analiza izotopică a soluțiilor apoase deuterate de NaOH și a apei grele

Electroliza a fost propusă ca metodă de conversie totală a apei deuterate pentru analiza apei grele, dar a fost abandonată deoarece introducea erori mari [1].

Ca metodă de conversie parțială prezintă însă în continuare interes dacă în condiții experimentale ușor de realizat factorul de separare HD, α, este reproductibil, univoc determinat de concentrația electrolitului X și independent de concentrația izotopică a soluției, N. În acest caz, analizînd compoziția izotopică a hidrogenului degajat, n, din relația de definiție a factorului de separare α:

$$\alpha_{(X)} = \frac{N}{1-N} \cdot \frac{1-n}{n} \qquad (1)$$

se poate determina, concentrația soluției N, după o prealabilă etalonare $\alpha\ (X)$. Se poate astfel afla fie concentrația N a unei soluții necunoscute de electrolit (combinat cu determinarea concentrației X prin titrare), fie concentrația N' a unei ape deuterate necunoscute din care s-a preparat o soluție de concentrație X:

$$N' = N \frac{\frac{x}{m^*} + \frac{y}{2.40}}{\frac{x}{m^*}} \qquad (2)$$

unde:

x, y reprezintă numărul de grame electrolit și apă;

m^* — greutatea moleculară a apei deuterate (18—20).

În măsurători anterioare [2], s-a constatat că folosind curent undă dreptunghiulară (perioadă 22—300 s, durata alternanței pozitive 0,1—0,6 s, amplitudine 1 A), catod din Ni (1 cm²) și soluții apoase de NaOH se obține o reproductibilitate de 2% a factorului de separare α, independent de durata întreruperilor curentului electric între probe (10 min —48 ore) și de condițiile în care s-a păstrat electrodul în timpul întreruperii curentului (cufundat în soluție sau scos afară, clătit și uscat cu un curent de aer cald).

Aceste fapte repun în discuție folosirea electrolizei ca metodă de conversie parțială în analiza izotopică a apei grele și a soluțiilor apoase deuterate de NaOH. În lucrarea de față se studiază dependența $\alpha\ (X)$ și problema specifică ridicată de funcționarea unui electrolizor cu volum mic de soluție: variația concentrației hidrogenului degajat, n, în timp, din cauza îmbogățirii treptate a soluției în deuteriu și NaOH. Existența acestei variații $n\,(t)$, cu atît mai pronunțată cu cît volumul inițial al soluției este mai mic și debitul de apă descompusă mai mare, impune sau extrapolarea datelor experimentale $n\,(t)$ la $t = 0$ sau limitarea intervalului de timp în care se analizează n, la o valoare pentru care $\frac{1}{n\,(0)}\ (n\ \ (t) - n\,(0))$ nu depășește eroarea de măsură admisă. Dintre aceste două posibilități prima este mai nevaforabilă, deoarece prin extrapolare grafică se introduce o eroare suplimentară, fapt pentru care în cele ce urmează se va studia doar a doua.

Partea experimentală

Celula de electroliză utilizată, procedura și condițiile experimentale au fost prezentate într-o lucrare anterioară [2]. În cazul de față trebuie precizat că toate experiențele s-au efectuat cu curent undă dreptunghiulară perioadă 29 s și alternanță pozitivă 0,1 s, pentru a se asigura în același timp o cantitate mică de oxigen în hidrogenul degajat și α minim [2]. Totodată, pentru mărirea operativității, s-au înlocuit clătirea și uscarea celulei cu un curent de aer cald între probe, printr-o simplă tamponare cu vată a electrozilor și pereților celulei, fără ca rezultatele obținute să fie afectate (fig. 4).

Rezultatele obținute

În figura 1 s-a reprezentat variația $n(t)$ în trei experiențe succesive cu o plăcuță de nichel expusă în

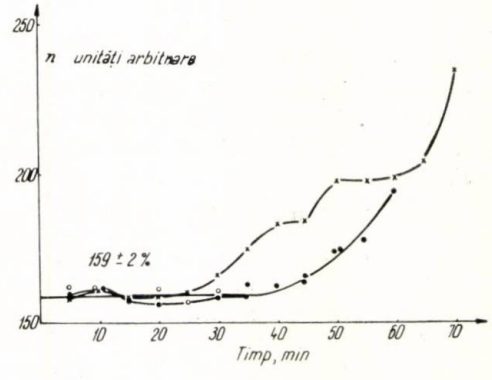


Fig. 1. Variația concentrației hidrogenului degajat, în timp, în trei experiențe succesive, cu o plăcuță de nichel expusă anterior la curent undă dreptunghiulară.

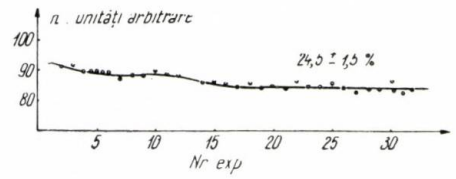


Fig. 2. Concentrația medie de palier n, în experiențe succesive cu o plăcuță de nichel neexpusă în prealabil la curent undă dreptunghiulară.

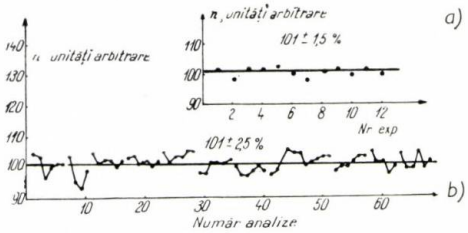


Fig. 3. *a)* Fluctuația valorilor individuale n, în raport cu valoarea medie n, în experiențe succesive, după stabilirea valorii n.
b) Fluctuația valorilor n, corespunzătoare.

prealabil de cîteva ori la curent undă dreptunghiulară. După cum se vede, toate cele trei curbe prezintă un palier în primele 25—35 min, de la care se îndepărtează apoi rapid.

Figura 2 redă concentrația medie de palier $\bar{n}$ într-o serie de experiențe succesive cu o plăcuță de nichel la prima folosire inițial. Durata stabilirii concentrației $\bar{n}$ este de 1—2 ore, iar constanța acestei valori se menține la $\pm$ 1,5—2%.

Concordanța valorilor medii $\bar{n}$ este întotdeauna mai bună decît a valorilor individuale (1,5—2% în raport cu 2,5%) (fig. 3). În figura 3, în care s-au reprezentat valorile obținute în experiențe succesive, după stabilirea $\bar{n}$ la o valoare constantă, punctele unite prin liniuțe aparțin unei singure experiențe, iar întreruperea înseamnă schimbarea soluției din electrolizor.

Figura 4 prezintă dependența factorului de separare α de concentrația inițială a soluției X_0. Fiecare punct reprezintă media a 3—5 factori de separare calculați cu relația (1):

$$\alpha = \frac{N'}{\bar{n}} \qquad \text{(ptr. } \bar{n},\ N' \ll 1)$$

unde:

$\bar{n}$ este concentrația pe palier;

N' — concentrația soluției calculată cu ajutorul relației (2) ($N = 2{,}55\%\ D_2O$).

Datele din figura 4 pot fi descrise de relația empirică:

$$\alpha = (2{,}89 \pm 0{,}0731\ X_0) \pm 0{,}045 \qquad (3)$$

dedusă cu metoda celor mai mici pătrate. Pentru a încerca influența impurităților, s-au efectuat două măsurători de factori de separare (fig. 4 o), folosindu-se apă de robinet la prepararea soluției. Împrăștierea acestor valori în raport cu valoarea medie este mai mare, dar media lor este apropiată de valoarea obținută în condiții de puritate.

Dependența factorului de separare α de concentrația N a soluției este apreciată în literatura de

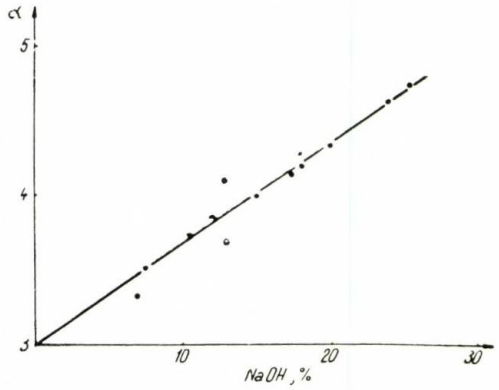


Fig. 4. Dependența factorului de separare α de concentrația inițială a soluției X_1:
o — experiențe efectuate în condiții de puritate, uscarea celulei și electrozilor între probe fiind efectuată prin tamponare cu vată, (valori medii);
▲ — experiențe efectuate în condiții de puritate, după clătirea celulei cu apă bidistilată și uscare cu un curent de aer cald, (valori medii);
● — experiențe efectuate cu soluție preparată folosind apă de robinet (valori individuale).

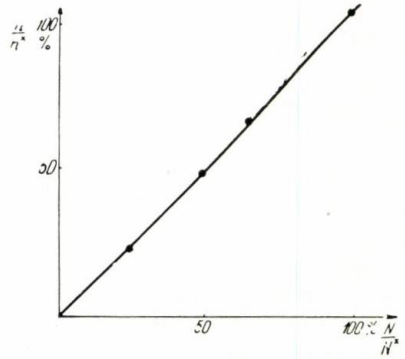


Fig. 5. Dependența factorului de separare α de concentrația N a soluției.

specialitate ca fiind relativ mică [3]. Pentru verificare, s-a diluat o apă de 3,4% în proporții cunoscute $\left(1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right)$ și s-au preparat patru soluții cu aceeași concentrație de hidrat (14,5% NaOH). În figura 5 sînt reprezentate valorile obținute cu aceste patru soluții, raportate la soluția de apă nediluată. După cum se vede, pentru toate punctele $\frac{N}{N^*} \cdot \frac{n^*}{n} = 1$, deci $\alpha = constant$.

Concluzii

Electroliza în curent undă dreptunghiulară poate fi folosită ca metodă de conversie în analiza deuteriului conținut în apă și NaOH, cu o eroare (în care este inclusă și eroarea introdusă de analiza hidrogenului prin cromatografie gazoasă) de $\pm$ 2%.

Întrucît factorul de separare α depinde de concentrația de NaOH, determinarea conținutului de deuteriu al unei soluții necunoscute de NaOH implică și stabilirea prin titrare a concentrației de NaOH.

Bibliografie

1. Kirshenbaum, I. Physical Properties and Analysis of Heavy Water Mc. Grw-Hill Book. Comp. Inc. New-York, Toronto, London, 1951.
2. Palibroda, E. Sur L'activation anodique du métal suport de l'electrode à hydrogène (Ni) În curs de apariție la J. Electroanalytical Soc. XV nr. 1, 1967.
3. Buttlar, H. V., Vielstich, W. ș Barth, H. Deuterium- und Tritiumtrennfaktoren be der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung. În: Ber. Bunsen gas. physik. Chem. **67**, nr. 7, 1963, p. 650.

D. Ceaușescu, Maria Aşteleanu, Lidia Vlad şi G. Berger

Determinarea sulfiților și nitriților prin titrare cu apă oxigenată stabilizată cu săruri de titan (IV)

Apa oxigenată, reacționînd atît ca oxidant, cît și ca reducător, poate prezenta, ca reactiv, un interes deosebit. Cu toate acestea a fost puțin utilizată în volumetria redox [1, 2].

Situația se datorește, desigur, stabilității reduse a soluțiilor de apă oxigenată. O soluție de concentrație 0,1 *n* preparată prin diluarea corespunzătoare a unei soluții comerciale de 30% are o stabilitate de numai 8 ore [3].

B e c k [4] propune stabilizarea prin complexare cu săruri de titan (IV), în care caz găsește că titrul nu se modifică prin fierbere timp de o oră și că este stabil vreme de 14 zile.

B e r g e r [5] reia acest reactiv și găsește că titrul nu se modifică cu mai mult de 0,08% în timp de trei luni de zile.

Urmărind timp de un an titrul unei soluții 0,1*n* de apă oxigenată stabilizată cu săruri de titan, păstrată într-o sticlă brună, s-a constatat că aceasta s-a schimbat cu mai puțin decît 0,5% (tabela 1).

De fapt, această foarte bună stabilitate obținută prin adaos de săruri de titan, alături de particularitatea interesantă a apei oxigenate de a fi atît oxidantă, cît și reducătoare, ne-a reținut atenția, socotind că extinderea utilizării sale ar putea prezenta interes deosebit pentru volumetria redox.

În general, ca oxidant apa oxigenată a fost întrebuințată la determinarea: arseniților [6], staniului [3, 7, 8], uraniului [9], fierului [5, 7]; iar ca reducător — la determinarea ferricianurilor, hipocloriților, hipobromiților și hipoiodiților — prin intermediul hipobromiților se pot determina indirect cromul (III), arseniul (III), sărurile de amoniu, sulfurile, sulfiții, tiosulfații — [6, 10], permanganaților [5] ceriului (IV) [4, 11].

Ca indicatori s-au propus: dispariția culorii soluției de analizat în cazul ceriului (IV) — [11], complexul titan (IV) — apă oxigenată [7], amestecul iodură-amidon [8], amestecul rodanură — fier (II) [8], lucigenina [6], hidroxidul de nichel (II) [10], culoarea însăși a reactivului — în cazul apei oxigenate stabilizate cu titan (IV) [4, 5, 9] — difenilamina [5], urmărirea potențiometrică a titrării [3, 4], urmărirea polarometrică a titrării [13].

Apa oxigenată stabilizată cu titan (IV) a fost utilizată la determinarea ceriului (IV) [4], fierului (II) și permanganaților [5], uraniului [9].

Pentru stabilirea titrului apei oxigenate stabilizate cu titan, B e k [4] propune titrarea manganometrică sau iodometrică.

În lucrarea de față se studiază posibilitatea utilizării apei oxigenate stabilizate cu titan (IV) la determinarea directă și indirectă a sulfiților și nitriților.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Stabilirea reactivului

Factorul reactivului s-a urmărit timp de un an. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1. Determinarea titrului s-a efectuat manganometric.

Tabela 1

	Inițial	După 3 luni	După 6 luni	După 9 luni	După 12 luni
Factor	0,1084	0,1083	0,1083	0,1081	0,1080

Prepararea reactivului

La început s-a folosit un reactiv preparat pe bază de clorură de titan și adaos de acid sulfuric [4, 5]; apoi s-a trecut la obținerea sării de titan pornind de la produsul cel mai accesibil, bioxid de titan, prin dezagregarea cu bisulfat de potasiu [14].

Se dezagregă într-un creuzet de porțelan (diametrul 4 cm, adîncimea 5,5 cm), pe un bec de gaz, 2,2 g. TiO_2 și 17,6 g $KHSO_4$ (de opt ori cantitatea de TiO_2). La început amestecul se topește — operația se conduce cu grijă —, apoi se îngălbenește și în final se albește. Din acest moment se mai ține pe bec la roșu 45 min.

După răcire se mojarează fin și se solvă în 250 ml acid sulfuric 1 *n*. Se adaugă 1,8 cm^3 apă oxigenată 30%. În felul acesta se obține o soluție 0,1 *n* H_2O_2, care este 0,44 *n* în $Ti(SO_4)_2$ și 1 *n* în H_2SO_4. Se lasă să stea cîteva zile pentru oxidarea urmelor de substanțe reducătoare din apă distilată.

Stabilirea factorului

La 10 cm^3 soluție de reactiv se adaugă 10 cm^3 soluție de H_2SO_4 4*n*. Se realizează astfel o aciditate de circa 2,5 *n*. Se titrează cu o soluție de permanganat de potasiu 0,1*n* de titru cunoscut. Culoarea roșie-portocalie a reactivului se deschide treptat, la echivalență devenind incoloră.

Prima picătură de permanganat de potasiu 0,1*n* în exces produce o coloraţie slab roză.

Determinarea sulfiţilor şi nitriţilor

În cazul titrării directe, pentru evitarea descompunerii în mediu acid a sulfiţilor şi, respectiv, a nitriţilor, se titrează un volum exact măsurat de soluţie de apă oxigenată cu soluţia de analizat de sulfit sau respectiv nitrit, introdusă în biuretă. În prealabil se micşorează în mod convenabil aciditatea din vasul de titrare. În cazul titrării indirecte, la un volum în exces exact măsurat de soluţie de apă oxigenată cu titru cunoscut, se adaugă, după micşorarea aciditătii, un volum exact măsurat de soluţie de sulfit sau nitrit, după care excesul nereacţionat de apă oxigenată se retitrează iodometric.

Pentru favorizarea cineticii reacţiei se utilizează cu bune rezultate molibdatul de amoniu, recomandat de K o l t h o f f la determinarea iodometrică a apei oxigenate [15].

Pentru stabilizarea soluţiei de sulfit se adaugă alcool etilic în proporţie de 2,5% [16].

Modul de lucru este următorul.

Mersul determinării

Reactivi

— Soluţie de apă oxigenată stabilizată cu sulfat de titan 0,1*n*, preparată aşa cum s-a arătat.

— Soluţie de acid sulfuric 4*n*.

— Soluţie de permanganat de potasiu 0,1*n*.

— Soluţie de molibdat de amoniu 1*n*: 20 g $(NH_4)_6 Mo_7O_{24}.4H_2O$ se aduce la 100 ml cu apă distilată.

— Soluţie de sulfit de sodiu 0,1*n*: 6,3 g Na_2SO_3 anhidru + 25 ml alcool etilic se aduc la 1 000 ml cu apă distilată.

— Soluţie de acid sulfuric 2*n*.

— Iodură de potasiu.

— Soluţie de tiosulfat de sodiu 0,1*n*.

— Soluţie de amidon 1%.

— Soluţie de azotit de sodiu 0,1*n*: 3,45 g $NaNO_2$ se aduc la 1 000 ml cu apă distilată.

DETERMINAREA SULFIŢILOR

Titrarea directă

Un volum determinat (2—7 ml), exact măsurat, de apă oxigenată stabilizată cu titan (IV) 0,1*n* se diluează de 10 ori (aciditatea de realizat 0,1*n*), apoi se adaugă două picături soluţie de molibdat de amoiu* 1 *n*, după care se titrează, în picături, sub agitare energică, cu soluţia de sulfit de sodiu avînd circa 2,5% alcool etilic, introdusă în biuretă, pînă la dispariţia culorii (schimbările de culoare sînt: portocaliu-galben-gălbui-incolor).

Rezultatele sînt prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Luat ml H_2O_2 0,1000 *n*	Titrat cu ml Na_2SO_3 0,1000 *n**'
1,770	1,800
1,770	1,800
4,420	4,500
4,420	4,450
7,060	7,200
7,060	7,150

*' Titrul soluţiei de Na_2SO_3 s-a stabilit iodometric, introducînd soluţia de sulfit peste o soluţie de iod în exces şi retitrînd excesul [16].

Titrarea indirectă

Se ia un volum exact măsurat (2—7 ml) de apă oxigenată stabilizată cu titan (IV) 0,1000 *n* şi se diluează de 10 ori (aciditatea de realizat 0,1*n*). Se adaugă două picături soluţie de molibdat de amoniu 1*n*, apoi un volum exact măsurat de soluţie de sulfit de sodiu de analizat (avînd 2,5% alcool etilic), astfel încît apa oxigenată să fie în exces. Se agită, se lasă să reacţioneze 2—3 min. Se adaugă în continuare circa 2 g iodură de potasiu şi un astfel de volum de soluţie de acid sulfuric 4*n*, pentru a se realiza o aciditate de circa 1*n*. Se lasă să reacţioneze, acoperit, în întuneric circa 15 min. Se titrează cu o soluţie 0,1000*n* de tiosulfat de sodiu în prezenţă de amidon.

Rezultatele experimentale găsite sînt prezentate în tabela 3.

Tabela 3

Luat ml H_2O_2 0,1 000 *n*	Adăugat ml Na_2SO_3 0,1000*n**	Diferenţa, ml	Titrat ml $Na_2S_2O_3$ 0,1000 *n*
1,770	0,450	1,320	1,300
1,770	0,450	1,320	1,280
4,420	2,700	1,720	1,700
4,420	2,700	1,720	1,720
7,060	4,500	2,560	2,600
7,060	4,500	2,560	2,600

* Factorul soluţiei de Na_2SO_3 s-a stabilit aşa cum s-a arătat.

După cum se vede, precizia celor două metode este comparabilă, ceea ce arată că nu este necesar a conduce determinarea prin titrarea indirectă.

S-a comparat titrarea directă folosind ca reactiv apa oxigenată cu titrarea directă iodometrică — titrarea unei soluţii cunoscute de iod cu o soluţie de sulfit de analizat [17] — cu scopul de a se vedea în care din acestea se produc cele mai mari pierderi de acid sulfuros (respectiv a se vedea în care din acestea cinetica este mai rapidă). Rezultatul găsit pare a indica ca mai favorabilă utilizarea apei oxigenate (4,460 ml soluţie 0,1000 *n* iod consumă 4,630 ml soluţie 0,1000 *n* de sulfit de sodiu).

Calcul: 1 ml apă oxigenată stabilizată 0,1000*n* = 1 ml Na_2SO_3 0,1*n*, respectiv 6,3 mg Na_2SO_3.

La determinarea indirectă se scade H_2O_2 echivalentă cu Na_2SO_3 folosit pentru titrare.

DETERMINAREA NITRIŢILOR

Titrarea directă

Se ia un volum determinat (1—5 ml) exact măsurat de soluţie de apă oxigenată stabilizată cu titan (IV) 0,1000*n* şi se diluează cu un volum egal de apă disti-

* Titrarea se poate conduce satisfăcător în absenţă de molibdat de amoniu, prezenţa acestuia însă face virajul mai brusc.

lată (astfel ca soluția să devină 0,5*n* în acid sulfuric), apoi se titrează sub agitare pînă la incolor.

Determinarea decurge foarte bine fără a fi nevoie a se adăuga molibdat de amoniu drept catalizator.

Rezultatele experimentale sînt arătate în tabela 4.

Tabela 4

Luat ml N_2O_3 0,1000 *n*	Titrat cu $NaNO_2$ 0,1000 *n* *
0,979	1,006
0,979	0,986
0,979	0,986
4,895	4,969
4,895	4,970
4,895	5,030

* Titrul soluției de $NaNO_2$ s-a stabilit manganometric, introducînd soluția de nitrit peste o soluție de permanganat de potasiu în exces și retitrînd excesul [18].

Titrarea indirectă

Se ia un volum exact măsurat (1—5 ml) de apă oxigenată stabilizată cu titan (IV) și se diluează cu un volum egal de apă distilată. Se adaugă un volum exact măsurat de soluție de nitrit de analizat, astfel încît apa oxigenată să fie în exces, și două picături soluție de molibdat de amoniu 1*n*. Se lasă să reacționeze 2—3 min. Se adaugă 2 g iodură de potasiu, după care se lasă acoperit în întuneric 15 min. Se titrează cu o soluție 0,1000*n* de tiosulfat de sodiu în prezență de amidon.

Rezultatele experimentale sînt arătate în tabela 5.

Precizia celor două metode este de asemenea comparabilă, metoda indirectă părînd însă ceva mai exactă.

Calcul: 1 ml apă oxigenată stabilizată $0{,}1n =$ 1 ml $NaNO_2$ $0{,}1n = 3{,}45$ mg$NaNO_2$.

La determinarea indirectă se scade H_2O_2 echivalent cu $Na_2S_2O_3$ folosit pentru titrare.

Concluzii:

Încercările făcute arată că apa oxigenată stabilizată cu titan poate fi utilizată cu bune rezultate la determinarea atît directă, cît și indirectă a sulfiților și nitriților.

Tabela 5

Luat ml H_2O_2 0,1000 *n*	Adăugat ml $NaNO_2$ 0,1000 *n*	Diferența, ml	Titrat cu ml $Na_2S_2O_3$ 0,1000 *n*
0,979	0,604	0,375	0,371
0,979	0,604	0,375	0,372
0,979	0,604	0,375	0,371
4,895	3,018	1,876	1,842
4,895	3,018	1,876	1,853
4,895	3,018	1,876	1,853

Se contribuie astfel la extinderea domeniului de aplicabilitate a acestui reactiv interesant, care poate fi utilizat și ca oxidant și ca reducător.

Bibliografie

1. Kolthoff, I. M., Belcher, R., Stenger, V. A. ş Matsuyama, G. Volumetric Analyss III, Titration Methods, Oxidation-reduction titrations Intersceince publ. inc. 1957, p. 641.
5. Berka, A. Vulterin J. şi Zyka, J. Massanalytische Oxydations- und Reduktionsmethoden, Leipzig 1964, Akademische Verlagsgesellschaft, p. 90.
3. Vulterin, I. ş Zyka, J. În: Chem. Listy, 50, 1956, p. 311.
4. Beck, M. T. În: Acta Chim. Acad. Sci Hung. 5, 1955, p. 209.
5. Berger, G. În: Bul. ştiinţific şi tehnic al Institutului politehnic Timişoara **2** (**16**), nr. 1—2, fasc. 1, p. 289.
6. Erdey L. şi Buzas, I. În: Acta chim. Acad. Sci. Hung, **6**, 1955, p. 77.
7. Jellinek, K. şi Krebs, P. În: Z. Anorg. Chem., **130**, 1923, p. 276.
8. Jellinek, K. şi Kuhn, W. În: Z. Anorg. Chem, **138**, 1924, p. 84.
9. Kacsko, Gh. În: Rev. chim., **11**, 1960, p. 236.
10. Erdey, L. şi Inczedy, I. În: Z. Anal. Chem, **166** 1959, p. 410.
11. Job, A. În: Compt. rend. **128**, 1899, p. 101.
12. Erdey, L. În: Acta chim. Acad. Sci. Hung, **3**, 1953, p. 95.
13. Kolthoff, I. M., Meehan, E. I. Brunckenstein, S. şi Minato, H. În: Microchem. J., **4**, 1960, p. 33.
14. Pascal, P. În: Traité de chimie minerale, Masson et C-ie, Paris, 1932, V, p. 576.
15. Kolthoff, I. M. În: Z. Analyt. Chem, **60**, 1921, p. 400.
16. Kolthoff, I. M. Belcher, R., Stenger, V. A. şi Matsuyama, G., op. cit., p. 293.
17. Raschig, F. În: Z. Angew. Chem., **17**, 1904, p. 577.
18. Kolthoff, I. M., Belcher, R., Stenger, V. A. şi Matsuyama, G. op. cit., p. 69.

■ ■ ■

La Uzina chimică din Pitești au început lucrările pentru dezvoltarea capacităților de producție a negrului de fum. Se montează noi linii tehnologice realizate de industria noastră constructoare de mașini. O dată cu intrarea lor în funcțiune, uzina va realiza negru de fum de înaltă abraziune într-o cantitate dublă față de producția actuală.

Materia primă necesară este asigurată din reziduurile rezultate la procesul de fabricație al rafinăriilor.

La uzina „Colorom-Codlea" a intrat în funcțiune instalația de fabricare a acidului H, un intermediar foarte important pentru obținerea coloranților. Noua instalație are o capacitate cu 300 t mai mult decît instalația veche. Aceasta va permite folosirea mai deplină a actualelor capacități de fabricare a coloranților și asigurarea unui disponibil pentru export. Instalația prezintă serioase îmbunătățiri care se vor reflecta în realizarea unor parametri tehnologici superiori, obținerea unui preț de cost pe tona de produse cu 13,1% mai mic. Utilajele au fost asigurate în întregime în țară.

La fabrica de tananți din Pitești s-a început construcția unui nou obiectiv industrial, care va produce furfurol.

El se obține printr-un procedeu elaborat de specialiștii fabricii și constă în descompunerea glucidelor din lemn.

Materia primă necesară o constituie deșeurile din lemn rezultate de la extracția taninului vegetal. Instalațiile necesare sînt produse în țară, după proiecte românești. Intrarea în funcțiune este prevăzută pentru ultimul trimestru al anului 1968; instalația va produce anual 2 200 t furfurol.

DETERMINAREA RAPIDĂ A MERCURULUI DIN ATMOSFERĂ PRIN METODA SPECTROFOTOMETRIEI DE REMISIE

Lucia Pălălău

Mercurul, care este frecvent utilizat în majoritatea industriilor (chimică, metalurgică etc.), este toxic și pătrunde în organism pe cale respiratorie, digestivă și cutanată.

În funcție de concentrația Hg din atmosferă și de timpul de contact cu acesta, se produc intoxicații acute sau cronice, care se traduc prin lezarea diferitelor organe, modificări enzimatice, tulburări nervoase etc.

Toxicitatea ridicată a Hg se datorește faptului că:

1. Este volatil la temperatura camerei (la 20°C tensiunea de vapori este de 1,3 mm col. Hg), răspîndindu-se deci ușor în atmosferă.
2. Se dispersează foarte repede în picături mici, mărindu-și suprafața de evaporare.
3. Este absorbit de majoritatea mediilor (tencueală, lemn, rugină, țesături etc.) de unde se desoarbe cu ușurință.
4. Difuzează prin majoritatea mediilor (apă, ulei de parafină, diverse soluții etc.).

În această lucrare se descrie o metodă rapidă de analiză a Hg, elaborată pe baza documentației din literatură și a numeroase experimentări de laborator.

PRINCIPIUL METODEI

Mercurul din atmosferă reacționează cu iodura cuproasă, cu care sînt impregnate hîrtiile de filtru, dînd un complex colorat, a cărei colorație variază de la alb-crem la galben-portocaliu, în funcție de concentrația acestuia. Hîrtiile colorate sînt introduse în dispozitivul de remisie R45/0 al spectrofotometrului Spekol și se citește transmisia intensității luminoase la $\lambda = 510$ nm cu fotocelulă albastră, comutator amplificator suplimentar Spekol ZV în poziția *2*, comparativ cu etalonul-standard de sulfat de bariu, a cărui transmisie a fost reglată la 100%.

Interpretarea rezultatelor (concentrația Hg din atmosferă) se face pe baza curbelor arătate în figura 1 (variația transmisiei în funcție de timp și de concentrația în Hg.), curbe rezultate pe baza numeroaselor încercări efectuate pe probe-etalon (hîrtii impregnate și expuse la diverse concentrații de Hg și timpi de expunere), după cum rezultă și din figurile 2 și 3.

Reactivii utilizați

1. $CuSO_4.5H_2O$ — 20 g + 200 ml apă
2. KJ — 20 g + 200 ml apă
3. KJ — 1 g + 100 ml apă
4. $SO_3Na_2.7H_2O$ — 1 g + 100 ml apă
5. Mg metalic
6. C_2H_5OH — 96°
7. Hîrtie de filtru calitativă

Aparatura utilizată

Spectrofotocolorimetrul Spekol adaptat pentru remisie R45/0.

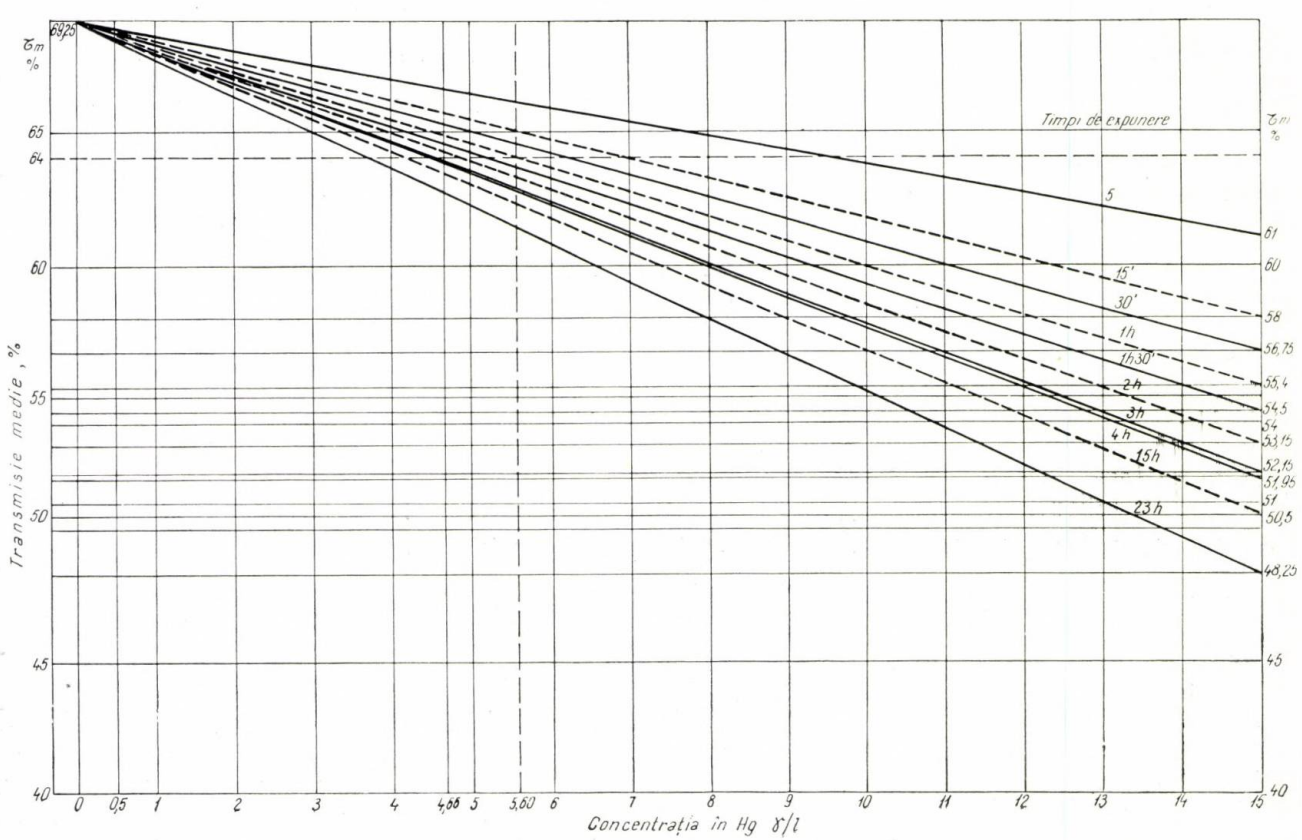


Fig. 1

MODUL DE LUCRU

Desfăşurarea analizei constă în:

a) prepararea reactivului de impregnare (CuJ);

b) impregnarea cu iodură cuproasă prin pulverizare sau pensulare a hîrtiilor de filtru;

c) expunerea hîrtiilor impregnate în atmosfera ce conţineHg;

d) citirea transmisiei intensităţii luminoase la spectrofotocolorimetrul Spekol adaptat pentru remisie;

e) interpretarea rezultatelor.

a. *Prepararea reactivului de impregnare*

Se amestecă bine reactivul nr. 1 cu nr. 2, iar precipitatul de CuJ_2 format se lasă să se decanteze; lichidul de deasupra se îndepărtează. Precipitatul de CuJ_2 se spală prin decantare de patru ori cu apă distilată (circa 200 ml pentru fiecare spălare), apoi cu reactivul nr. 3 şi apoi cu 100 ml apă distilată. Peste precipitat se adaugă reactiv nr. 4 şi se agită bine. Iodura cuproasă rezultată în urma reducerii CuJ_2 de către sulfit este foarte fină şi prezintă o uşoară nuanţă de alb murdar. Se spală cu 100 ml apă distilată şi se lasă să decanteze (practic, decantarea se lasă de pe o zi pe alta).

După decantare, precipitatului i se adaugă, sub agitare şi treptat, alcool etilic 96° (30—40 ml).

b. *Impregnarea hîrtiilor de filtru*

Impregnarea hîrtiilor se face pe o singură faţă, fie prin pulverizare, fie prin pensulare, în direcţie verticală şi orizontală, cu o pensulă de acuarele spălată în prealabil cu alcool. După impregnare hîrtiile se lasă să se usuce la temperatura camerei (în atmosferă lipsită de mercur) şi se păstrează în vase de sticlă bine închise. Înainte de utilizare se taie cu o foarfecă la dimensiunile de 3 × 3 cm.

c. *Expunerea hîrtiilor în mediul contaminat cu Hg*

Durata de expunere este în funcţie de concentraţia Hg din atmosferă. La concentraţii de mercur mari, timpul de expunere este redus, spre deosebire de concentraţii mici, unde timpul de expunere este mărit.

d. *Citirea transmisiei*

Citirea transmisiei intensităţii luminoase la hîrtiile ce s-au colorat în atmosferă de Hg se efectuează la spectrofotometrul Spekol, adaptat pentru remisie, la lungimea de undă de 510 nm, comutatorul de la Spekol ZV în poziţia *2*, fotocelula albastră, comparativ cu etalonul-standard de sulfat de bariu, a cărei transmisie a intensităţii luminoase a fost reglată la 100%.

e. *Interpretarea rezultatelor*

Aceasta se face pe baza diagramei timp — transmisie — concentraţia în mercur.

ETALONAREA HÎRTIILOR DE FILTRU IMPREGNATE CU CuJ ŞI EXPUSE LA DIVERSE CONCENTRAŢII DE Hg

Într-un vas de sticlă *I* (fig. 4) s-au introdus 15 ml Hg şi s-a încălzit la 60°C pe baia de apă timp de 20 min. Vasul s-a ţinut apoi la temperatura de 20°C timp de 10 zile, creîndu-se astfel o atmosferă saturată în Hg (ceea ce la 20°C corespunde cu o concentraţie de 15 γ Hg/l).

Pentru crearea atmosferelor de diverse concentraţii, vasul *I* a fost pus în legătură cu vasul *II* (fig. 4), divizat şi umplut cu apă. Prin golirea acestuia (12 ml/min), se permite introducerea unei anumite cantităţi de mercur din vasul *I* în vasul *II*. Hîrtiile impregnate cu reactivi (CuJ) sînt legate cu un fir de aţă şi suspendate în vasul *I* sau *II* în atmosferă de mercur de concentraţie cunoscută şi ţinute un timp bine precizat.

REZULTATE ŞI INTERPRETAREA LOR

1. În tabelele 1—4 şi figurile 1—3 sînt prezentate rezultatele încercărilor. Citirile hîrtiilor colorate au fost efectuate ca şi în cazul probelor la spectrofotometrul Spekol adaptat pentru remisie R45/0, lungimea de undă 510 nm, comutatorul amplificării de la Spekol ZV în poziţia *2*, fotocelula albastră, etalonul de comparaţie fiind standardul de sulfat de bariu a cărui transmisie a fost stabilită la 100%, parametri care au prezentat condiţiile optime ale determinării.

Tabela 1

CONCENTRAŢIA ÎN Hg 15γ/l, HÎRTIE IMPREGNATĂ PRIN PULVERIZARE

Nr. crt.	Timp de expunere, min	Transmisia intesităţii luminoase în diferite zone ale hîrtiei, %	Transmisia medie (media aritmetică a determinării, %
1	0	68 68 69,5 69,5 69 69,6 68,8 69,5 69,1 69	69
2	5	62 62 60 61 61,2 62 60 62,5 60 60,3	61
	5	62 60 61,5 60 60 60,5 62 62 61 61	61
3	15	57,5 57,8 58 57,8 58 58 58 58,2 58,2 58	58
	15	58 57,5 58 57,8 57,8 58 58,5 58 58,3 58,1	58
4	30	56,5 56,8 56,8 56,8 56,9 56,8 56,2 56,2 56,1 56,1	56,5
	30	56,5 56,5 56,8 56,2 56,5 56,5 56,5 56,5 56,5 56,6	56,5
5	45	56 56 56,2 56 56 55,5 56,5 55,8 56,0 55,9	56
	45	56 56 55,8 58,8 56,2 56 56,2 55,8 56,3 55,9	56
6	60	56 55,5 55,8 56 55,8 55,7 55,8 55,8 55,5 56,1	55,8
	60	56 55,5 55,5 56 55,8 55,9 55,9 56,8 56 55,6	55,8
7	90	54,5 55 55 53,5 54,5 54,5 53,5 54,8 54,2 54,5	54,5
	90	54,5 55 54,5 53,5 54,6 54,4 54,5 54,5 54,8 54,2	54,5
8	120	52,5 52,5 52,2 52,8 53 52,8 53 52,8 52,5 53	52,8
	120	52,2 52,2 52,8 52,8 53 53 53 52,8 52,9 53	52,8
9	180	50,8 51 50,8 50,9 50,8 50,8 51,5 51 50,8 51,5	51
	180	50,8 51,6 51,5 51,5 51,5 51,5 51,5 50,8 51,5 51,5	51,5
10	15h	50,2 50,0 50,0 50,0 49,0 49,0 48,8 48,5 48,5 48,7	49,0
11	23h	47,5 47,8 47,2 47,5 47,7 47,3 47,5 47,5 47,8 47,2	47,5

Din toate tabelele rezultă că impregnarea (pulverizarea sau pensularea) a dat în toate zonele de citire a hîrtiei transmisii foarte apropiate, atît iniţial cît şi după expunere în atmosfera cu mercur, ceea ce înseamnă că impregnarea este foarte bună.

2. Din tabelele 1 şi 2 rezultă că probele paralele expuse în aceleaşi condiţii de concentraţii şi timp au dat aceleaşi transmisii sau foarte apropiate, ceea ce arată că metoda este reproductibilă şi exactă.

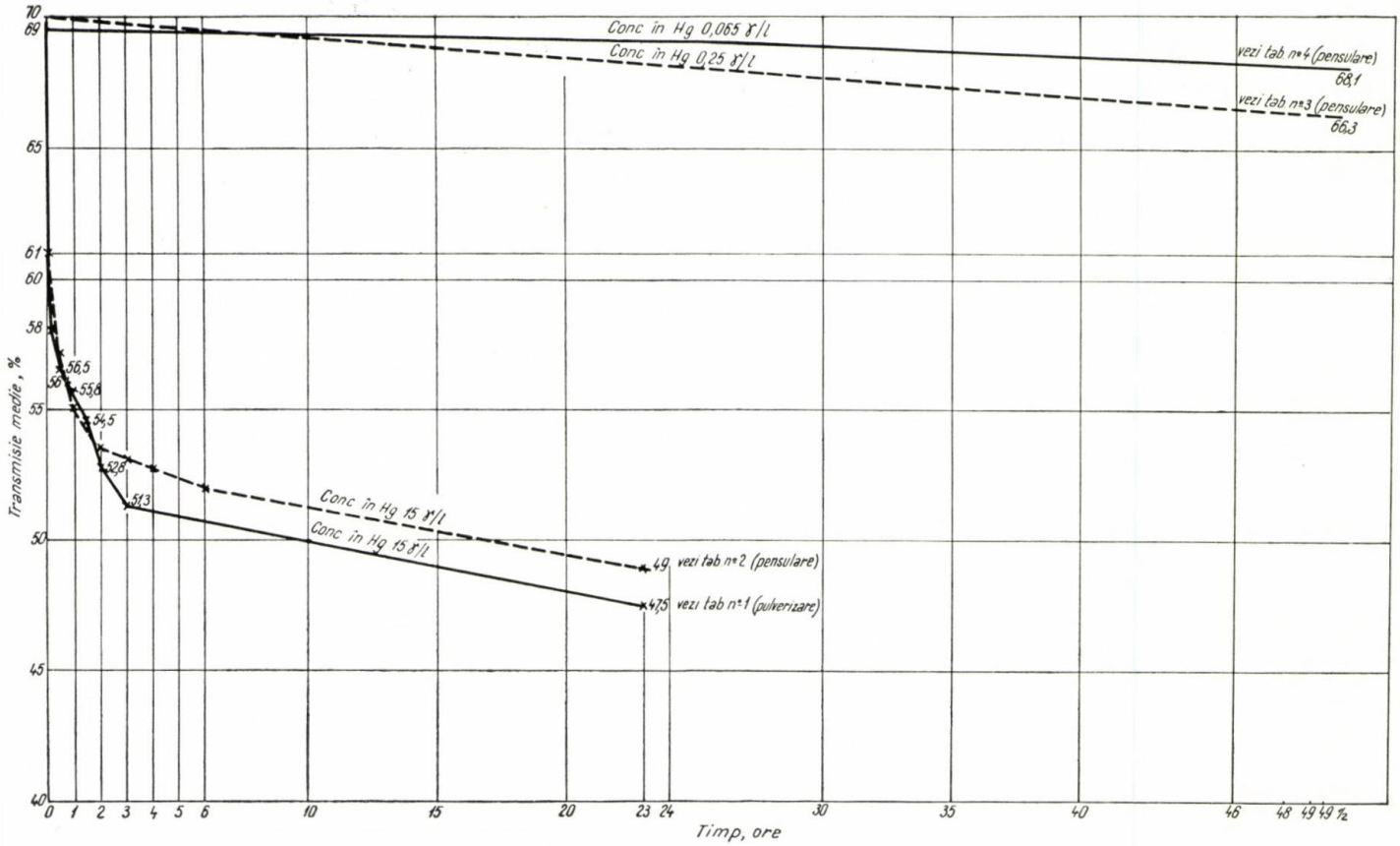


Fig. 2

Tabela 2

CONCENTRAŢIA ÎN Hg 15γ/l, HÎRTIE IMPREGNATĂ PRIN PENSULARE

Nr. crt.	Timp de expunere, min	Transmisia intensităţii luminoase în diferite zone ale hîrtiei, %	Transmisia medie (media aritmetică a determinării), %
1	0	68,8 69,8 70 69 70 69,1 69,6 70 69 69,5	69,5
2	30	58 57,8 58,0 57 57 56,5 57,0 56,5 56,2 57	57
3	60	55 55 55 56 54,5 56 54,5 55 55 55	55
4	90	54,5 54,5 54,5 54,5 53,5 54,5 55,5 53,5 54,5 55	54,5
5	120	53 54 53,5 53,5 53,5 54 53 53,5 53,8 53,2	53,5
6	120	53 54 54 53 53,5 54 53 53,5 53,5 53,5	53,5
7	180	52,5 53 53 53 53,5 53 53,5 52,5 53 53	53
2	240	52,8 52,5 53,1 52,8 53 52,9 52,7 52,2 53,4 52,5	52,8
9	360	52 52 52,5 51,5 52 52,5 51,5 52 51,8 52,2	52
10	23h	49,5 48,8 48,8 49,5 49 48,6 49 49 48,8 49,2	49,0

3. Făcînd comparaţie între transmisiile unor probe impregnate prin pulverizare şi pensulare, expuse la aceeaşi concentraţie de mercur şi timpi diferiţi (tabela 3), rezultă o diferenţă maximă de transmisie de 1,8% (eroarea determinării).

4. În cazul atmosferei saturate în mercur (15 γ/1), se observă că după un timp de expunere de circa 2 ore transmisia variază foarte puţin cu creşterea timpului de expunere, ceea ce arată că colorarea hîrtiei se face în acest caz mai intensă în primele ore (fig. 3).

Tabelă comparativă

ÎNTRE PROBE PENSULATE ŞI CELE PULVERIZATE (ŞARJE DIFERITE) EXPUSE LA ACELAŞI TIMP ŞI CONCENTRAŢII ÎN Hg (15/1)

Timp de expunere, ore	Transmisie medie a intensităţii luminoase		Diferenţa de transmisie între probe I—II
	proba pensulată I	proba pulverizată II	
0	69,5	69	+0,5
1/2	57,0	56,5	+0,5
1	55,0	55,5	—0,5
1 3/4	54,5	54,5	0
2	53,5	53	+0,5
2	53,5	52,8	+0,7
3	53	51,3	+1,7
4	52,8	51	+1,8
6	52	—	—
15	—	49	—
23	49,0	47,5	+1,5

— Transmisiile medii între probele iniţiale neexpuse din şarje diferite variază între 69 şi 70,5% (tabelele 1—4), deci o diferenţă de transmisie de maximum 1,5%.

— La concentraţii mai mici de mercur (de exemplu 0,25 γ/l tabela 3, sau 0,065 γ/l, tabela 4) hîrtiile încep să se coloreze la un timp mai mare de expunere, după cum rezultă, de altfel, din transmisiile citite. Deci la concentraţii foarte mici de Hg timpul de expunere în atmosferă trebuie să fie mărit.

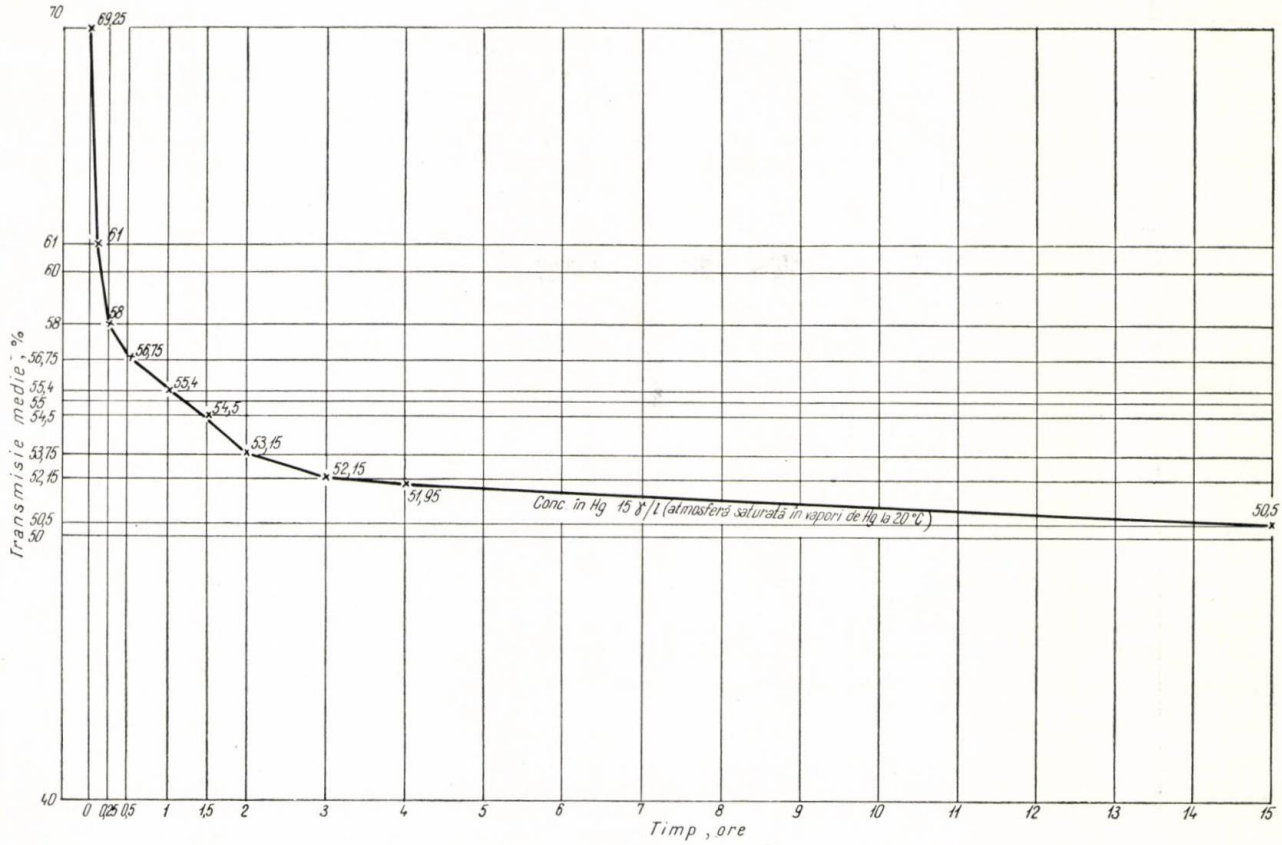


Fig. 3

Tabela 3

CONCENTRAŢIA IN Hg 0,25 γ/1, IMPREGNARE PRIN PENSULARE

Nr. crt.	Timp de expunere, ore	Transmisia intensităţii luminoase în diferitele zone ale hîrtiei, %	Transmisia medie, %
1	0	70 70 70,2 70,5 70 71 71 70,9 70,5 71	70,5
2	48	66,8 66,5 66,5 66,2 66,8 66,2 66,5 66,3 66,7 66,5	66,5
3	0 (altă probă impregnată din altă şarjă de reactivi)	69,5 69,5 70 69 69,4 68,8 70 70 69,2 69,6	69,5
4	49 (şarja de reactivi de la nr. 3)	66 67 66,8 67 66,2 65 66 65,8 66 66	66,2

Tabela 4

CONCENTRAŢIA ÎN Hg 0,065 γ/1, IMPREGNARE PRIN PENSULARE

Nr. crt.	Timp de expunere, ore	Transmisia intensităţii luminoase în diferitele zone ale hîrtiei, %	Transmisia medie, %
	0	68,8 69 69,2 70 70 70 69,5 70 69 69,5	69,5
	49 1/2	68,5 68 68 68 68 68,1 68 67,9 68,3 68,1	68,1

CONCLUZII

Metoda de determinare a Hg prin spectrofotometria de remisie nu este indicată în literatura de specialitate.

În literatură este dată reacţia Hg cu iodura cuproasă, reacţie specifică şi selectivă pentru mercur, care constituie o metodă calitativă de punere în evidenţă a acestuia.

Metodele cantitative de determinare a Hg se bazează pe absorbţia Hg din atmosferă în diferiţi agenţi oxidanţi, în dispo-

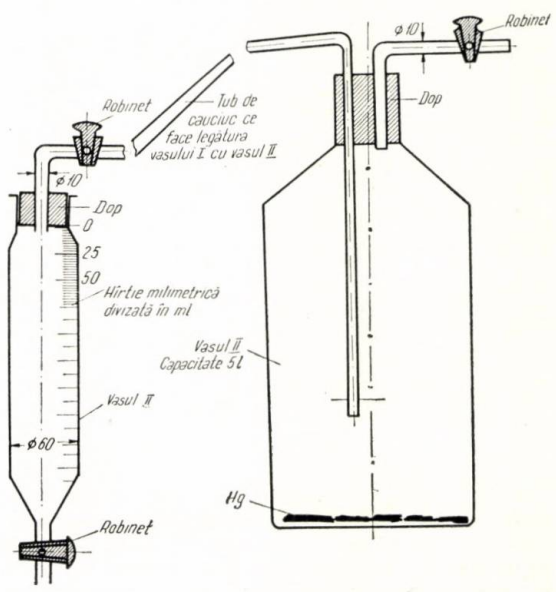


Fig. 4

zitivele de recoltare, urmată de determinarea fizico-chimică (extracţie cu diverşi solvenţi, separare de diverse elemente, fotocolorimetrare).

Originalitatea metodei constă în aceea că s-a putut utiliza spectrofotometria de remisie în cazul determinării Hg, bineînţeles pe baza numeroaselor încercări de laborator, stabilindu-se parametri, optimi de lucru (gradul de amplificare, lungimea de undă etc.) pentru a se asigura reproductibilitatea şi exactitatea metodei de analiză.

Faţă de celelalte metode existente, metoda prezintă foarte mari avantaje, şi anume:

1. *Execuţie rapidă* şi nesupravegherea operaţiilor (atît pentru recoltare cît şi pentru determinarea extracţiei, separare), deoarece hîrtiile se introduc în mediul contaminat, înregistrîndu-se timpul iniţial de introducere şi cel final de scoatere a hîrtiilor. Citirea unei probe la aparatul Spekol adaptat pentru remisie durează mai puţin de un minut.

2. *Execuţie în serie.* Faptul că hîrtiile impregnate iniţial, cît şi cele rezultate în urma contactului cu Hg sînt stabile în timp permite ca citirea să se efectueze şi după cîteva zile. De asemenea se pot introduce în acelaşi timp în atmosfera cu Hg oricîte probe dorim să avem.

3. *Economie de reactivi.* Reactivii utilizaţi sînt foarte reduşi (cei pentru impregnare), faţă de celelalte metode cantitative, unde sînt necesari reactivi de absorbţie, extracţie, separare etc.

4. *Lipsa dispozitivelor de absorbţie* (aspiratoare ce necesită energie electrică şi gazometre), a vaselor de recoltare şi a pîlniilor de extracţie.

5. *Reducerea toxicităţii.* Pentru cel ce efectuează analiza, întrucît nu mai este necesar să utilizeze reactivi toxici pentru extracţia Hg recoltat.

6. *Accesibilitatea metodei.* Se efectuează determinarea Hg din cele mai variate puncte ale instalaţiilor, permiţînd indicarea exactă a locului cu degajarea de Hg, putîndu-se astfel interveni imediat cu măsuri de protecţie.

7. *Observarea* chiar vizuală a colorării hîrtiei în funcţie de concentraţia în Hg constituie un avantaj în plus faţă de metodele existente, deoarece îl anunţă pe muncitor de nocivitatea existentă.

SCURTE COMUNICĂRI

M. Vancea şi Adina German:

Metoda colorimetrică rapidă pentru analiza directă a combinaţiilor organo-mercurice

I. Analiza clorurii de etilmercur

În scopul analizării urmelor de combinaţii organo-mercurice întrebuinţate ca fungicide, de literatura de specialitate [1] prevede dezagregarea substanţei de analizat şi apoi analiza colorimetrică cu ditizonă, difenilcarbazonă etc.

Într-o comunicare anterioară [2] s-a reuşit analiza clorurii de etilmercur volumetric, direct pe substanţa activă dizolvată la rece în dimetilformamidă.

Cercetările ulterioare au arătat că, în soluţie de dimetilformamidă, clorura de etilmercur şi acetatul de fenilmercur prezintă anumite reacţii ale ionului de mercur, astfel că se obţine coloraţia caracteristică ionului de mercur cu difenilcarbazonă, se maschează coloraţia ionului de fier cu sulfocianura de amoniu etc.

Bazat pe aceste observaţii, s-a elaborat o metodă colorimetrică, directă, pentru analiza clorurii de etilmercur, şi este în studiu aplicarea acestei metode pentru acetatul de fenilmercur.

Principiul metodei

Metoda se bazează pe reacţia de culoare a clorurii de etilmercur cu difenilcarbazona. Coloraţia este stabilă şi proporţională cu cantitatea de clorură de etilmercur.

Partea experimentală

Reactivii necesari sînt: soluţie de difenilcarbazonă, obţinută prin dizolvarea unui gram de difenilcarbazonă în 100 ml alcool etilic p.a., şi soluţie apoasă, saturată la rece, de uree.

Soluţia de etalon primar se obţine prin dizolvarea a aproximativ 0,2 g clorură de etilmercur (recristalizată din alcool pînă la constanţa punctului de topire), cîntărită la balanţa analitică, în dimetilformamidă, într-un balon cotat de 500 ml. Soluţia de etalon secundar se obţine prin diluarea a 100 ml din soluţia de etalon primar, măsuraţi cu pipeta, în alt balon de 500 ml, cu dimetilformamidă.

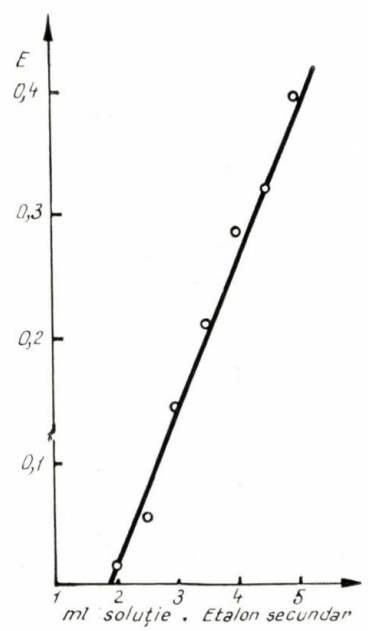


Fig. 1

Din această soluţie se introduc cîte 2; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; şi 5 ml (măsuraţi cu biureta) în baloane cotate de 100 ml, care conţin în prealabil dimetilformamidă în cantitate de 8,0; 7,5; 7,0; 6,5; 6,0; 5,5 şi 5 ml (măsuraţi cu biureta), în aşa fel încît în fiecare balon cotat să fie în total 10 ml dimetilformamidă. Se pregăteşte şi o probă-martor care conţine numai cei 10 ml de dimetilforamidă. Se introduce apoi în fiecare balon apă distilată pînă aproape de umplere şi se agită bine. Deoarece la această diluare se degajă căldură, se răcesc probele la 20°C, se introduc apoi în fiecare balon cotat cu o pipetă cîte şase picături de soluţie saturată de uree şi apoi 10 picături soluţie de difenilcarbazonă. Se completează cu apă distilată la semn. Probele se colorimetrează după aproximativ 5—6 ore, cînd coloraţia s-a intensificat şi s-a stabilizat suficient pentru a fi colorimetrată, faţă de proba-martor efectuată aşa cum s-a arătat. Se lucrează cu un colorimetru FEK-M sau unul analog, cu filtru verde, în cuva de 20 mm. Curba obţinută este trasată în figura 1. Se observă că limita inferioară de sensibilitate corespunde la o cantitate de 0,17712 mg clorură de etilmercur într-un volum de 100 ml.

Coloraţia este stabilă peste 48 ore, însă se recomandă ca colorimetrarea să se facă întotdeauna după acelaşi timp.

Concluzii

Metoda elaborată este simplă şi rapidă şi se prevede aplicarea ei pentru dozarea combinaţiilor organo-mercurice din aer sau de pe alte produse unde se răspîndesc aceste substanţe.

Exactitatea metodei se încadrează în limitele metodelor de analiză colorimetrice.

1. * * * Handbuch der Analytischen Chemie III Quantitative Analyse Band II b. Elemente der Zweiten bebengruppe p. 498 şi 526.

2. Drăguşin, I. şi German, A. O nouă metodă de dozare a clorurii de etilmercur din produsele tehnice şi condiţionate folosite ca fungicide În Rev. Chim. **14**, nr. 6, iun. 1963, p. 352.

Elena Bogdan

Cronică

VITEZA SUNETULUI ÎN LICHIDE. ISTORIA UNEI FORMULE

Subiectul acesta are multe contingenţe cu învăţămîntul chimiei fizice şi al fizicii în Universitatea din Iaşi, de aceea credem că este util să-l aducem în discuţie.

În 1913, Petru Bogdan, suplinitor al catedrei de chimie analitică şi fizicală de la Universitatea din Iaşi, plecînd de la formula lui Newton, relativă la viteza de propagare a undelor elastice longitudinale în corpurile solide:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \qquad (1)$$

arată prin considerente termodinamice că E, coeficientul de elasticitate din formulă, poate să fie înlocuit prin expresia $1\rho + p$, unde 1 = căldura latentă de evaporare a unui lichid, ρ = densitatea lichidului şi p = tensiunea de vapori. Prin înlocuire, se obţine:

$$v = \sqrt{l + \frac{p}{\rho}}. \qquad (2)$$

Cînd temperatura este departe de punctul critic, raportul $\frac{p}{\rho}$ devine neglijabil faţă de 1 şi atunci se poate scrie:

$$v = \sqrt{l} \quad \text{deci} \quad v^2 = l. \qquad (3)$$

Calculînd pentru un lichid căldura de evaporare cu ajutorul formulei Clapeyron-Clausius:

$$h = T \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} (V - v)$$

şi exprimînd-o în ergi, se poate deci cunoaşte viteza sunetului în lichidul considerat şi invers, măsurînd viteza sunetului într-un lichid, se poate cunoaşte căldura lui de evaporare.

Pentru viteza sunetului în apă, valorile calculate cu această formulă sînt:
$v = 1\,528$ m/s la 0° şi $v = 1\,439$ m/s la 100°, valori apropiate de cele găsite de Colladon şi Sturm în 1828, făcînd măsurători pe lacul Geneva şi de Wertheim în 1848 pe Sena: $v = 1\,437$ m/s la 8°C şi apropiate de cele care se consideră şi astăzi exacte.

Între anii 1908 şi 1914, profesorul român D. Bungetzianu de la Universitatea din Bucureşti făcuse studii de rezonanţă şi de viteza sunetului în lichide, iar în 1922, într-o lucrare interesantă, el arătase că viteza sunetului în apă, calculată cu o formulă în care se introduce numărul de vibraţii şi coeficientul de compresibilitate este de 1 406 m/s la 0°, 1 442 m/s la 10° şi 1848 m/s la 21°. El îşi extinse experienţele şi la apa Mării Negre şi la alte lichide şi soluţii saline la care varia concentraţia.

În epoca primului război mondial, în Universitatea din Iaşi interveni o criză în privinţa profesorilor care ocupaseră cele două catedre de fizică: încă din 1910, profesorul I. Stravolca murise, în 1915 profesorul Dragomir Hurmuzescu fusese transferat la Bucureşti, iar prof. Eugen Neculcea, care devenise titularul catedrei de gravitate, căldură şi electricitate şi directorul institutului electrotehnic şi al Atelierului mecanic de pe lîngă acest institut, fusese trimis în 1917 ca ambasador al României, la Paris.

Consiliul Facultăţii de ştiinţe hotărî ca prof. Bogdan, care din 1915 devenise titularul catedrei de chimie fizicală şi analitică, prima catedră de acest fel înfiinţată la noi în ţară, să preia răspunderea celor două catedre de fizică, precum şi direcţia Institutului electrotehnic şi al atelierului mecanic al acestuia.

În aprilie 1918, la redeschiderea cursurilor, P. Bogdan începu să ţină cursuri la aceste trei catedre ale Universităţii. În acest timp, studenţii se înscriau neregulat la Universitate, în ordinea sosirii lor de pe front şi afluenţa era mare. Ei veneau mînaţi de un entuziasm deosebit şi de o mare sete de învăţătură. Prof. P. Bogdan şi-a dat seama că prima necesitate pentru ei ar fi aceea de a găsi cursuri de pe care să citească materiile predate.

În anul 1919, reuşi să litografieze un curs manuscris de căldură, primul de acest fel scris în limba română.

În 1920, înscriindu-se din ce în ce mai mulţi studenţi, se numi ca suplinitor al catedrei de căldură şi electricitate, C. Bedreag, în sarcina prof. P. Bogdan rămînînd suplinirea catedrei de Fizică Experimentală şi direcţia Institutului Electrotehnic, în afară de conducerea propriei lui catedre.

În acest timp, consiliul Facultăţii de ştiinţe lansează o serie de invitaţii pe lîngă diverse personalităţi marcante din străinătate, să accepte conducerea uneia dintre catedrele de fizică. Criza de profesori de fizică era însă generală după război, aşa încît nimeni nu acceptă să vină la Iaşi şi P. Bogdan suplini catedra de fizică experimentală pînă în 1925.

Pentru a veni în ajutorul studenţilor, în 1921 el reuşi să tipărească cursul de mecanică pe care îl ţinea. Cartea apăru tipărită pe hîrtie « de război», cu numeroasele figuri aranjate pe foi la sfîrşitul ei şi cu recomandarea ca studenţii să detaşeze figurile şi să le lipească pe pagini, la locul indicat.

Prin 1922—1923, profesorul se găsi în situaţia de a deveni conducătorul ştiinţific al unor elevi care trecuseră licenţa şi care dovedeau aptitudini ştiinţifice deosebite şi voinţa fermă de a lucra. P. Bogdan a ales atunci ca temă de doctorat pentru aceştia, verificarea practică a formulei $v = \sqrt{l}$ prin măsurători directe ale vitezei sunetului în lichide variate. Natural, în acest gen de experienţe, condiţiile de lucru pe alte lichide nu mai puteau să repete pe cele de la apă şi experimentatorii utilizau încă de mult, tuburi de diverse forme şi mărimi în care introduceau lichide şi la capătul cărora produceau sunetul.

Astfel, Cagniard La Tour, în 1833 lucra cu tuburi lungi de 1 m, deschise la un capăt, Wertheim în 1848 lucra cu tuburi de orgă în care se dezvoltau unde staţionare, Kundt şi Lehmann lucrau în 1874 cu tuburi circulare în care, pe lîngă lichid, introduceau şi pulberi insolubile, vrînd să reediteze experienţa măsurătorilor făcute în gaze. Kundt lucrase şi cu Warburg, profesorul de fizică de la Berlin, care îi insuflase lui P. Bogdan, în timpul cînd îşi făcea doctoratul, o deosebită dragoste pentru aceste experienţe interesante.

Unul dintre elevii lui P. Bogdan, Th. V. Ionescu, cunoscutul savant, profesor de fizică la Universitatea din Bucureşti, membru al Academiei Republicii Socialiste România, adoptă pentru experienţe tuburi drepte de sticlă sau de metal, acoperite la ambele capete cu membrane de mică. Nişte oglinzi fixate pe ele, reflectau fasciculele luminoase ale imaginilor care se formau în tub, pe o placă fotografică. Lovind cu un ciocănel pe una dintre plăcile de mică, producea vibraţiile sonore care se transmiteau în lichid.

Făcînd multe serii de determinări la apă distilată, alcool etilic, eter, acetonă, toluen, xilol, Th. V. Ionescu găseşte pentru viteza sunetului valori între 1 466 şi 1 938 m/s.

Al. Cişman, cunoscutul profesor de fizică de la Universitatea din Timişoara, M.C., autor al multor lucrări ştiinţifice şi didactice, lucrează cu doi ani mai tîrziu, cu tuburi de aceeaşi formă, produce sunetele cu un diapazon activat electric, înregistrează imaginea luminoasă a undelor pe placă fotografică, variază lungimea, diametrul şi grosimea tuburilor pentru a stabili influenţa acestor parametri şi face determinări cu apă, cloroform, eter, benzen, CS_2, CCl_4, toluen, alcool etilic. Găseşte valori variate şi mai mici decît ale precedentului. Explică acest fapt prin aceea că în experienţele Ionescu, sunetul era produs în mod mai brutal decît în experienţele Cişman, fapt care, în tuburi scurte se resimte prin reflexie imprerfectă şi pierdere de energie vibratorie.

Pentru calcule, Th. V. Ionescu găseşte că formula P. Bogdan se aplică numai

la cîteva lichide, la temperatura obişnuită, în timp ce, formula dată de Mc Lewis: $v^2 = \frac{l}{\alpha T}$ se aplică la toate lichidele normale.

Al. Cişman se serveşte în calcule de o formulă Korteweg, corectată de Yàgo şi Allievi:

$$v = U \sqrt{1 + \frac{2}{CE} \frac{1}{\varepsilon\left(1 - \frac{5}{6}\varepsilon\right)}}$$

în care:

C este compresibilitatea lichidului;
E — coeficientul de elasticitate a materialului tubului;
v — viteza sunetului în mediu nedefinit;
U — viteza sunetului în tub;
ε — grosimea pereţilor/raza tubului.

El aşază pe tabele comparative valorile găsite de cercetătorii Dörsing şi Schmidt, apoi pe cele Ionescu, alături de cele găsite de autor, apoi cele calculate după formula P. Bogdan, care sînt diferite pentru unele lichide.

În 1933, P. Bogdan, într-o lucrare « Considérations sur la constitution des substances liquides», pe lîngă multe şi substanţiale demonstraţii şi deducţii, dă o demonstraţie în legătură cu calculul echilibrului într-o coloană de lichid introdus într-un rezervor, A, comunicînd cu un tub capilar E. Comprimînd lichidul conţinut în sistem printr-un exces de presiune $\Delta\pi$ aplicat la suprafaţa tubului larg A, echilibrul în coloană şi în tub se strică. Pentru a-l menţine, trebuie să aplicăm aceeaşi presiune $\Delta\pi$ la nivelul F din tubul capilar şi lichidul are acum proprietăţile unui gaz perfect, puternic comprimat.

La nivelul F, tensiunea de vapori este P, o tensiune critică de ordinul 2. Dacă v este volumul molecular al vaporilor la nivelul critic F, vom avea:

$$Pv = RT$$

ceea ce conduce la:

$$v\mathrm{d}P + P\mathrm{d}v = 0$$

şi mai departe la:

$$\frac{\mathrm{d}P}{-\frac{\mathrm{d}v}{v}} = P.$$

În acelaşi timp, la acest nivel vom avea:

$$\frac{\Delta\pi}{-\frac{\mathrm{d}v}{v}} = E = \text{coeficientul de elasticitate.}$$

Cum la nivelul critic F, $\Delta\pi = \mathrm{d}P$, se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}P}{-\frac{dv}{v}} = E$$

ceea ce demonstrează că $P = E$.

Atunci, viteza sunetului în respectivul lichid, calculată cu formula Newton, fiind:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{P}{\rho}}$$ şi valoarea lui P, după Van der Waals, fiind:

$$P = \frac{a}{v^2}$$

şi căldura latentă de evaporare a lichidului, după Bakker fiind:

$$l = \frac{a}{v_1} = Pv_1 = \frac{P}{\rho}$$

pentru 1 g de substanţă care în stare lichidă are volumul specific v_1, se ajunge la formula:

$$v = \sqrt{\frac{P}{\rho}} = \sqrt{l},$$

formulă deja găsită şi pe alte căi.

În 1943, P. Bogdan, în articolul intitulat « La théorie cynétique des corps liquides» plecînd de la ecuaţia lui Van der Waals şi utilizînd pentru căldura de evaporare una dintre expresiile deduse din ea: $\lambda = RT \log \frac{P}{p}$, în care $P = \frac{a}{v^2}$, prin diferite diferenţieri integrări, logaritmări, ajunge la concluzia că viteza sunetului în lichide variază de la $v = \sqrt{l}$ pînă la $v = 1{,}4\sqrt{l}$. Aceasta diferenţiind expresia $Pv = \frac{a}{v}$ în mod general.

$$Pdv + vdP = -\frac{a}{v^2}\mathrm{d}v = -P\mathrm{d}v,$$

ceea ce duce la:

$$-\frac{\mathrm{d}P}{\frac{\mathrm{d}v}{v}} = 2P = E \text{ şi la } v = \sqrt{\frac{2P}{\rho}} = 1{,}4\sqrt{l}.$$

Aceasta se întîmplă atunci cînd oscilaţiile violente ale corpului sonor dau o diferenţă destul de mare între densitatea unei unde comprimate şi cea a unei unde dilatate. Viteza descreşte cu depărtarea de la sursa sonoră din cauză că pentru punctele mai îndepărtate, mişcările se răspîndesc pe suprafeţe din ce în ce mai mari, iar energia pe cm^2 scade.

În aceeaşi lucrare, printre alte considerente, P. Bogdan ajunge să regăsească formula: o masă de lichid m, care face parte dintr-o undă condensată sau dilatată, atunci cînd corpul sonor imprimă lichidului mişcări vibratorii, înaintează cu unda, cu o viteză v_l = viteza sunetului în lichid.

Forţa vie este $\frac{mv_l^2}{2}$ şi energia cinetică este mv_l^2.

Notînd cu l căldura latentă de evaporare, se poate scrie:

$$mv_l = Kml$$

unde K are valori cuprinse între 1 şi 1,4, după tăria vibraţiei. Atunci cînd $K = 1$, se poate scrie:

$$\text{masa} = \frac{ml}{v_l^2} = \frac{\text{energie}}{v^2}$$

ajungînd la o formulă generală analogă cu cea cunoscută a lui Einstein.

Interesant este faptul că, recent, lucrînd cu mijloace de investigaţie mult mai rafinate, autorii indieni B. Ramachandra Rao şi P.R.K.L. Padmini, ignorînd total formula dată de P. Bogdan încă din 1913, ajung la ea măsurînd viteza ultrasunetelor în diferite lichide.

În articolul intitulat « A Relation between Ultra-sonic Velocity and Latent Heat of Vaporization», publicat în revista « Nature» în 1960, ei arată că au găsit o nouă relaţie între viteza ultrasunetelor şi căldura latentă de evaporare. Ei arată că şi-au extins studiul asupra unui număr foarte mare de lichide; pentru 24 lichide au luat datele din literatura privind măsurătorile U-S, pe alte 21 lichide, în care au inclus şi gaze lichefiate şi solide topite, au făcut ei însăşi măsurători. Au constatat că există dependenţă lineară între viteza U-S şi căldura de evaporare. Deoarece cu valorile obţinute la 30°C, ei nu obţineau linearitate, au făcut extrapolări pentru temperaturi la care volumul molecular al vaporilor saturaţi ai lichidului este de 22,4 l.

S-au remarcat devieri de la linia dreaptă la lichidele cu asociere mare de molecule ca: apa, alcoolii şi acizii organici.

Exprimînd căldura de evaporare în cal/g şi viteza în Km/s, ei obţineau valori $L_v = 133\ v^2$.

Exprimînd căldura de evaporare în ergi/g şi viteza în cm/s, relaţia ia forma simplă $Lv \approx \frac{1}{2} v^2$, formulă comparabilă în totul cu formula lui P. Bogdan.

Autorii nu cunosc lucrările vechi româneşti.

Ei declară însă că după ce au determinat empiric valorile vitezei ultra-sunetului în diferite lichide, au ajuns să exprime teoretic relaţia aceasta utilizînd ecuaţia de stare a unui lichid obţinută de Wentorf, Buchler, Hirschfelder şi Curtiss în 1937 şi 1950, iar aceştia au obţinut ecuaţia bazîndu-se pe modelul de lichid dat de Lennard-Jones şi Devonshire şi utilizînd regula lui Pictet — Trouton, modificată de Hildebrand, precum şi relaţiile deduse de Kishimoto şi Nomoto în 1954.

Ideea exprimată de aceşti autori ca fundamentală este că toate fenomenele care se petrec în lichide şi gaze sînt cooperative: un atom dintr-un gaz dens trebuie privit ca făcînd parte dintr-o celulă şi prin tot ceea ce-l înconjoară, el apare ca un atom care face parte dintr-un lichid sau dintr-un cristal; aceasta, neglijînd posibilitatea migrării sau difuziei atomului în altă celulă.

Pentru aceşti autori, la densitate mică ecuaţia de stare a unui gaz poate fi dată de formula:

$$pv = KNT\left(1 + \frac{B}{v}\right)$$

în care:

N este numărul total de molecule dintr-un volum v de gaz;
B — coeficientul virial;
K — constanta uzuală a gazelor.

Faţă de această formulă, ecuaţia Van der Waals poate fi considerată ca un caz special.

Situaţia atomilor dintr-un gaz este determinată de densitatea gazului, deci energia potenţială a oricărui atom se poate exprima ca funcţie a volumului gazului şi toate proprietăţile unui atom dintr-un lichid se pot calcula, nu considerînd forţele de interacţiune, ci legîndu-le de o singură proprietate. Pentru determinarea căldurii de evaporare, Lennard-Jones şi Devonshire dau formula:

$$L = KT\left[\log\left(\frac{v_g}{v_l}\chi\right) - \frac{3}{2}\right]$$

prin analogie cu regula Pictet-Trouton, modificată de Hildebrand în sensul că entropia de evaporare este aceeaşi pentru toate lichidele, la temperaturi la care concentraţia în fază gazoasă are o valoare dată.

După cîte ştim noi, nici Petru Bogdan, nici alţi autori vechi nu considerau izolat proprietăţile materiei în diferite stări de agregare, ci într-o strictă interdependenţă.

De exemplu, în 1913, în lucrarea amintită, P. Bogdan scria: Formula $E = l\varrho + p$, la temperaturi joase devine $E = l\varrho$, iar la punctul critic $E = p_k$. Ea permite să se calculeze coeficienţii de compresibilitate a lichidelor şi viteza sunetului.

« Mai permite şi stabilirea legăturii care există între E, viteza sunetului, căldura de evaporare şi viscozitatea lichidelor, ţinînd seama de relaţia Jäger, căci în toate formulele în care E intervine, el poate fi înlocuit prin valorile $l\varrho$ sau $l\varrho + p$ sau prin P. Cum E este legat şi de viteza sunetului în lichide, se poate introduce valoarea acestei viteze în diferitele formule şi se pot stabili astfel relaţii între această viteză şi diverse alte mărimi, ca de pildă viscozitatea lichidului ».

În aceeaşi lucrare, P. Bogdan se întreabă dacă considerentele acestea se extind şi asupra solidelor şi adaugă « în calcule ar trebui introdusă căldura de sublimare în loc de cea de evaporare şi formula $v^2 = l$ ar permite atunci să se calculeze căldura de sublimare l_1, mărind viteza v a sunetului în corpul solid ».

Din experienţa bogată a savanţilor indieni reiese că şi relaţiile pentru viteza de propagare a sunetului în lichide au importante aplicaţii.

Mai reiese aceasta şi din importanţa pe care o dă subiectului, savantul profesor polonez Stanislaw Bretsznajder, care în cartea sa « Wlasnosci Gazow i Cieczy » (trad. în limba rusă în 1966) arată în numeroase formule găsite de diverşi autori dependenţa acestei mărimi aditive de tensiunea superficială a lichidelor, de volumul molecular lichid, de capacitatea calorică, de raportul vo/v, ş.a.

Nici în această valoroasă lucrare, formula lui P. Bogdan nu este citată.

Este păcat că literatura veche ştiinţifică nu este mai des cercetată şi că în unele privinţe, din cauza extraordinarei extinderi şi specializări, oamenii de ştiinţă nu fac cunoştinţă cu ceea ce au gîndit înaintaşii lor, decît cînd vreo confirmare neaşteptată vine să-i scoată pentru un scurt moment din uitarea în care sînt lăsaţi.

Bibliografie

1. Bogdan, P. La vitesse du son dans les liquides. Bull. Acad. Roum., 2, 1913, p. 30; Ann. Sc. Univ. Jassy, X, 1916, p. 62.
2. P. Bogdan. Contribution à l'étude des corps solides et liquides au point de vue de leur structure moléculaire. Ann. Sc. Univ. Jassy, IX, 1915, p. 1.
3. Ionescu, Th. V. La vitesse du son dans les liquides. J. de Physique, S. VI, TV, 1924, p. 376; Ann. Sc. Univ. Jassy, XIII, 1926, p. 274.
4. Cişman, Al. La vitesse du son dans les liquides. J. de Physique et de Radium, S. VI, T. VII, 1926, p. 345; Ann. Sc. Univ. Jassy, XV, 1928, p. 89.
5. Bogdan, P. Considérations sur la constitution des substances liquides. J. Chim. Phys. 30, 1933, p. 581.
6. P. Bogdan. La théorie cynétique des corps liquides. Bull. Acad. Roum. XXVI, 1943, p. 4.
7. Ramachandra, B. şi Rao, P. R. K. L. Padmini. A relation between U-sonic Velocity and Latent Heat of Vaporization, Nature, 1960. nr. 4 734, p. 311.
8. Stanislaw Bretsznajder. Wlasnosci Gazow i Cieczy. Ed. Himia, Moskwa – Leningrad, 1966.

▽△▽

DEZBATERE TEHNICĂ ASUPRA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CHIMICE

În zilele de 6—7 octombrie 1967 s-a desfăşurat la Năvodari o dezbatere tehnică cu tema: „Noutăţi în industria îngrăşămintelor cu fosfor" organizată de Uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric-Năvodari, cu sprijinul Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor.

La această dezbatere au participat delegaţi din partea Ministerului Industriei Chimice, Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, ICECHIM, IPRAN, Combinatului de îngrăşăminte Chimice Turnu-Măgurele, Uzinelor de îngrăşăminte chimice-Valea Călugărească, Institutului de cercetare a plantelor şi cerealelor-Fundulea, Staţiunii experimentale Dobrogea, ai Consiliului Superior al Agriculturii, precum şi ingineri şi tehnicieni din cadrul Uzinei de superfosfaţi şi acid sulfuric-Năvodari.

În cadrul dezbaterii au fost prezentate rezultatele activităţii de cercetare, proiectare şi exploatare privind fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor, precum şi eficienţa lor în agricultură.

S-au prezentat referate cu temele:

„Reactoare moderne în fabricarea acidului fosforic", prezentat de ing. N. Popovici.

„Corelaţia dintre compoziţia chimică şi granulometrică a superfosfatului granulat", prezentat de ing. Gh. Lörentz

„Fabricarea superfosfatului concentrat în instalaţiile existente de superfosfat simplu", prezentat de ing. Laurenţia Cristescu.

„Importanţa îngrăşămintelor cu fosfor în agricultură şi folosirea eficientă a îngrăşămintelor în regiunea Dobrogea", prezentate de ing. Hera, N. şi de dr. ing. Simota Horia.

„Utilizarea fosforitelor ca agent de neutralizare la fabricarea superfosfatului granulat", prezentat de ing. Alexandra Marinescu.

„Informare asupra activităţii de cercetare din planul de muncă al serviciului de cercetări al U.S.A.S. Năvodari", prezentat de ing. Madken Diradurian.

Referatele prezentate au constituit baza unor ample discuţii. Concluziile dezbaterii au relevat că tehnica modernă de fabricare a îngrăşămintelor cu fosfor consacră formele concentrate ca îngrăşăminte de viitor. Pentru producerea acestora, acidul fosforic reprezintă intermediarul cel mai important, factor hotărîtor al preţului lor. De aceea, obţinerea acidului fosforic, deşi însuşită de lumea întreagă, face obiectul unor studii atît de cercetare cît şi de proiectare pentru cele două faze hotărîtoare ale fabricaţiei: descompunerea şi concentrarea.

Pentru descompunere, cercetările se duc în prezent în sensul măririi randamentului de descompunere şi de recuperare a P_2O_5, al reducerii consumului de acid sulfuric, şi al asigurării condiţiilor de filtrare şi spălare uşoară. În acest scop, o colaborare strînsă trebuie să existe tot timpul între cercetători şi proiectanţii care urmăresc crearea de utilaje perfecţionate pentru realizarea condiţiilor tehnologice stabilite prin cercetare.

În ceea ce priveşte concentrarea, eforturile de cercetare tind să obţină condiţii de eliminare totală a acestei faze, în timp ce proiectarea, împreună cu industria constructoare de maşini, urmăreşte realizarea de utilaje cu funcţionare asigurată pentru această fază.

Realizarea producţiei de superfosfat concentrat planificată pentru acest cincinal, implică intensificarea cercetărilor pentru experimentarea unui malaxor continuu, corespunzător unei funcţionări continue asigurate. De asemenea, pentru a asigura direcţia de utilizare care să creeze o permanentă menţinere a rentabilităţii acestui nou produs, se impune continuarea sistematică a cercetărilor pentru obţinerea îngrăşămintelor mixte de mare concentraţie avînd drept principal component superfosfatul concentrat.

Deşi producţia de superfosfat simplu e însuşită în urma unei bogate experienţe, îmbunătăţirea calitativă a acestui produs impune încă cercetări în scopul măririi gradului de descompunere, concomitent cu reducerea consumului specific de rocă fosfatică şi acid sulfuric, al reducerii sau eliminării consumului de calcar ca agent neutralizant, al îmbunătăţirii unificării granulării în scopul măririi producţiei instalaţiei existente, cît şi al reducerii pierderilor de produs finit, prin retrogradarea fosforului asimilabil.

În acest sens, cercetările începute de laboratorul de cercetări al Uzinei de superfosfaţi şi acid sulfuric-Năvodari, în urma cărora se scontează realizarea unor economii mari la preţul de cost, trebuie continuate cu aceeaşi intensitate.

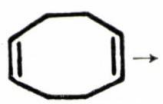
Dată fiind sarcina de dezvoltare a unei producţii de săruri de fluor pentru industria aluminiului, se impune studierea cu asiduitate a realizării sau adoptării unei tehnologii pentru producţia de criolit.

Problema transportului îngrăşămintelor cu fosfor, fiind o problemă de mare importanţă care revine destul de frecvent în discuţiile din cadrul acestor simpozioane şi nefiind încă rezolvată, se propune ca ea să constituie tema unei dezbateri tehnice.

Lucrările au scos în evidenţă necesitatea unei strînse legături între uzinele de îngrăşăminte ca producători şi agricultură ca beneficiari, precum şi necesitatea asigurării în continuare a unei strînse colaborări între uzinele chimice producătoare de îngrăşăminte, institutele de cercetări şi cele de proiectări.

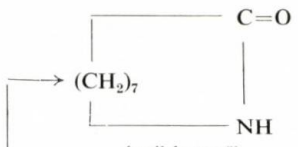
NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

EXISTĂ O TENDINȚĂ DIN CE ÎN CE MAI PRONUNȚATĂ PENTRU CREAREA CONDIȚIILOR DE REALIZARE DE INSTALAȚII INDUSTRIALE PENTRU DIMERII ȘI TRIMERII CICLICI AI BUTADIENEI CICLOCOTADIENA ȘI CICLODODECATRIENA



(COD)

ca atare se utilizează ca termonomer la fabricarea cauciucului etilenpropilenă

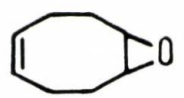


(octil lactamă) — intermediar pentru nylon 8

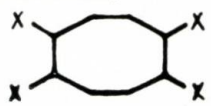
$HOOC-(CH_2)_6-COOH$ (acid suberic) — intermediar pentru poliesteri, poliamide și plastifianți

$H_2N.(CH_2)_8.NH_2$ (octametilendiamină) — intermediar pentru poliamide și diozocianați

$ONC-(CH_2)_8-CNO$ (octametilendiizocianat) — intermediar pentru poliuretani

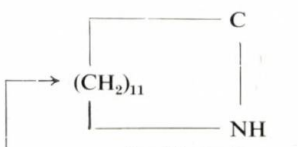


(epoxiciclooctenă) — intermediar pentru adezivi și lacuri



(tetrahalogenciclooctan) — agent ignifugant

$HOOC(CH_2)_2CH=CH(CH_2)_2COOH$ (acid 4-octendioic): poliesteri nesaturați



(lauril lactamă) — intermediar pentru nylonul 12

$HOOC(CH_2)_{10}COOH$ (acid dodecandiodic) — intermediar pentru poliesteri, poliamide și plastifianți

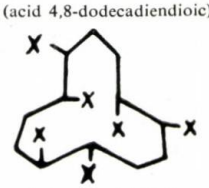
$H_2N(CH_2)_{12}NH_2$ (dodecametilen diamină) — intermediar pentru poliamide și diizocianați

$OCN-(CH_2)_{12}-NCO$ (dodecametilen diizocianat) — intermediar pentru poliuretani

C.D.T.

(ciclododecatriena)

$HOOC(CH_2CH_2CH=CH)_2CH_2CH_2COOH$ (acid 4,8-dodecadiendioic): intermediar pentru poliester



(hexahalogeno-ciclododecan) — agent ignifugant

(epoxi ciclododecadienă) — lacuri și adezivi

Ținînd cont de gama largă de intermediari care pleacă de la acești derivați, această tendință este justificată.

Astfel, pe baza ciclooctadienei (COD) se obțin următorii intermediari:

Pînă în prezent, la fabricarea celor doi compuși susmenționați s-au utilizat catalizatori de tip Ziegler, ca de exemplu tetraclorura de titan și clorura de dietilaluminiu. De asemenea, alte brevete prevedeau folosirea catalizatorilor pe bază de complecși de nichel.

În ultima vreme s-au pus la punct catalizatori pe bază de derivați complecși de nichel și derivați organici ai fosforului, care în parte au și acțiune selectivă în producția unuia sau altuia de oligomeri. Avantajele acestei ultime clase de catalizatori sînt obținerea unor randamente bune, costurile reduse ale catalizatorului și producția celor doi oligomeri ai butadienei în orice raport, variind doar compoziția catalizatorului. Se pot produce pe baza acelorași catalizatori și co-oligomeri ai butadienei cu etilena.

În tabela de mai jos se arată efectele fiecăreia dintre cele două grupe de catalizatori:

Denumire produs	Catalizator utilizat
1) C.O.D. sau C.O.D. sau 3.C.D.T.	a) $Ni(CH_2=CH.CN)_2 + P(ph)_3$ (biacrilonitril nichel + trifenil fosfină)
	b) $Ni(CN\text{-}ph)_4 + P(Oph)_3$ (tetrafenil izonitril nichel + trifenilfosfit)
2) C.D.T.	$Ni(CH_2=CH.CN)_2$ (bisacrilonitril nichel)

ph = fenil

Procesul tehnologic prevăzut a fi realizat pe scară industrială, prevede alimentarea într-un reactor echipat cu condensator și agitator, a butadienei, solventului și catalizatorului. Reacția decurge la 80°C și 10 kg/cm² presiune. Produșii de reacție sînt răciți și butadiena recuperată și recirculată, iar într-o coloană oligomerii sînt separați de catalizatori, polibutadienă și produși secundari. Într-o a doua coloană produsul este purificat în continuare de solvent (reciclu) și vinilciclohexenă. Următoarele două coloane de fracționare servesc la obținerea C.O.D. și C.D.T. la puritatea cerută. Ca solvent se utilizează chiar dimerul ciclic (C.O.D.) iar reacția decurge cu o conversie de peste 95%. Produșii care se obțin din instalație au o puritate de peste 99%.

În prezent, studiile în instalațiile-pilot s-au încheiat și se trece la construcția unor instalații semiindustriale. Se redau mai jos trei cazuri care demonstrează selectivitatea catalizatorilor respectiv compoziția masei de reacție.

	I	II	III
C.O.D. %	7,1	53,9	84,9
C.D.T. %	80,4	35,2	4,5
vinil ciclohexenă, %	6,0	6,2	6,5
fracție ușoară, %	1,1	0,9	0,7
fracție grea, %	5,4	3,8	3,4

Consumurile specifice pe tona de C.O.D. și C.D.T. sînt următoarele:

– Butadienă	1,15 t/t
– Abur	6,40 t/t
– Apă	33,0 t/t
– Energie	82 kWh/

Costul catalizatorului se ridică la 17 ruble/tonă.

Valoarea unei instalații cu o capacitate de 5 000 t/an se ridică la circa 1 milion rb. Cantitățile mari de butadienă care vor fi disponibile de la instalațiile de piroliză a fracțiilor lichide de mare capacitate permit ca în viitor, în afară de cauciucul sintetic, să se valorifice avantajos acest monomer la fabricarea dimerilor și trimerilor butadienei.

PE LÎNGĂ PROCEDEUL DE FABRICARE A ACRILONITRILULUI DIN PROPILENĂ, AMONIAC ȘI AER CU PAT FLUIDIZAT, ÎN AUSTRIA S-A DEZVOLTAT, PE BAZA ACELORAȘI MATERII PRIME, PROCEDEUL ÎN PAT FIX (PROCEDEUL OSW). Catalizatorul are drept componenți activi bismutul și molibdenul, iar durata sa în baza ultimelor experimentări s-a extins la peste un an. Raportul molar pentru propilenă, amoniac și oxigen atmosferic este de 1 : 1 :1,6, iar raportul pentru abur variază între 1 și 2 moli apă/mol propilenă. Temperatura optimă de conversie este de 450°C; excesul de căldură fiind preluat de un amestec de săruri servește în continuare la generarea de abur. Gazele de reacție sînt „călite" prin răcire bruscă cu o soluție acidă, majoritatea excesului de amoniac fiind recuperat sub formă de sulfat de amoniu.
Ca și în celelalte procedee, în partea finală de fracționare se pot recupera acidul cianhidric rezidual și acetonitrilul, la puritățile dorite.
Consumurile specifice pentru o tonă de acrilonitril realizate în mod practic sînt următoarele:

propilenă 100%	1,250 kg
amoniac 100%	500 kg
acid sulfuric 100%	200 kg
catalizator sub formă de Bi_2O_3	600 g
MoO_3	400 g
abur	167
energie electrică	800 kWh
din care se recuperează	6,5 t. aburi

Subprodusele obținute pentru o tonă acrilonitril sînt următoarele:

acetonitril	108 kg;
acid cianhidric	72 kg;
sulfat de amoniu	250 kg;
ulei combustibil	100 kg;

Pe baza acestui procedeu este în curs de construcție o instalație cu o capacitate de 10 000 t/an.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA MELAMINEI LA PRESIUNE JOASĂ DIN UREE SE APLICĂ ÎN ULTIMA VREME PE SCARĂ INDUSTRIALĂ. Ureea de tipul celei utilizate pentru îngrășăminte în condiții de presiune și temperatură moderate în acid cianic și amoniac. Amoniacul produs în proces este recirculat împreună cu ureea nereacționată. Amestecul trece într-un reactor-condensator unde are loc conversia catalitică. Melamina este prinsă sub formă de suspensie în apă, de unde — după ce se separă — se usucă. O parte din fluxul gazos care părăsește separatorul de melamină este epurat într-un absorber, producînd o soluție de carbamat care se recirculă la instalația de uree amplasată în apropiere, iar amoniacul, după cum s-a arătat, se recirculă la instalația de melamină.
Avantajele procedeului constă în posibilitățile de cooperare cu instalația de uree și faptul că instalația se poate realiza în intregime din oțel carbon. Capacitatea optimă din punct de vedere tehnico-economic este de circa 10 000 t/an.

CĂRȚI NOI STRĂINE

ROGERS, CONNOLY: **Aplicațiile industriale ale calculului analogic** (Applications industrielles du calcul analogique). Dunod, 1966, p. 475.

Folosirea calculatoarelor analogice electronice în rezolvarea problemelor de analiză a sistemelor fizice și conducere a proceselor tehnologice a căpătat o largă dezvoltare în ultimul deceniu, oferind o serie de avantaje complementare față de calculatoarele cifrice.
Diferitele aspecte ale domeniilor de utilizare a calculatoarelor analogice, și în mai mică măsură problemele de construcție a calculatoarelor propriu-zise sînt tratate într-un mod interesant în lucrarea lui Rogers și Connolly. Această lucrare conține în totalitate 16 capitole și 5 anexe.
După un capitol introductiv, în capitolul 2 se prezintă structura unui calculator analogic universal, acest material fiind dezvoltat în măsura strict necesară înțelegerii utilizărilor respective. Capitolele 3—9 prezintă fazele matematice ale tratării diferitelor tipuri de probleme care constituie domenii de utilizare a calculului analogic, în afară de latura matematică care se perindă numai din punctul de vedere al inginerului, tratîndu-se și posibilitățile de rezolvare a problemelor — respectiv cu mijloacele de calcul analogic. Problemele astfel tratate sînt grupate în următorul mod:

Capitolul 3 — Elemente de analiză liniară.
Capitolul 4 — Tratarea elementelor neliniare.
Capitolul 5 — Tratarea ecuațiilor cu derivate parțiale.
Capitolul 6 — Rezolvarea ecuațiilor algebrice și problema conexe.
Capitolul 7 — Variabilele aleatorii și aplicarea lor în calculul analogic.
Capitolul 8 — Metode de calcul în ajutorul sistemului adjunct.
Capitolul 9 — Rezolvarea unor probleme matematice speciale.

Problema programării rezolvării pe un calculator analogic a unui anume tip de ecuații este studiată în următorul capitol (10).
Ultimele 6 capitole ale cărții sînt destinate tratării aplicațiilor calculului analogic în diferite domenii.
În general se remarcă o tratare concisă, dar clară, cu evidențierea aspectelor esențiale pentru aplicația respectivă, aceste aspecte fiind precedate de expunerea bazelor fizico-matematice necesare înțelegerii.
Domeniile de utilizare expuse sînt dintre cele mai felurite, evidențiind în felul acesta largile posibilități de utilizare a mijloacelor analogice de calcul.
Conținutul respectivelor capitole este următorul:

Capitolul 11 — Utilizarea calculului analogic pentru analiza sistemelor de reglare în bulă închisă.
Capitolul 12 — Reglarea proceselor chimice.
Capitolul 13 — Probleme legate de funcționarea reactoarelor nucleare.
Capitolul 14 — Probleme legate de industria aeronautică.
Capitolul 15 — Utilizarea calculului analogic pentru analiza circuitelor electrice.

Lucrarea prezintă un interes și o valoare deosebite în studiul dinamic al circuitelor de reglare din domeniile petrol și chimie, aplicarea practică a acestor mijloace de calcul putînd oferi largi perspective pentru ameliorarea reală și practică a unor asemenea circuite existente în instalațiile din țara noastră.

INFORMAȚII ECONOMICE

Producția industriei chimice a Uniunii Sovietice a înregistrat în prima jumătate a anului în curs o creștere record. Astfel îngrășămintele minerale au ajuns de la 17,1 mil. t în 1966 la 19,8 mil. t în 1967, atingînd o creștere de 15% față de 10,6%. Fibrele sintetice și soda caustică au crescut cu 11% de la 223 000 la 248 000 t, respectiv de la 674 000 la 747 000 t.
Producția de materiale plastice și rășini sintetice a crescut cu 19%, cea de pesticide cu 7% de la 101 800 la 109 000 t, soda calcinată de la 1,4 la 1,5 mil. t cu 6% și acidul sulfuric de la 4,6 la 4,8 mil. t cu 4%. Producția fabricilor chimice din Uniunea Sovietică în primele șase luni ale anului în curs a fost de 208 mil. ruble cu 2% mai mult decît pentru aceeași perioadă a anului trecut.

★

În Franța de curînd a intrat în funcțiune la Mazingarbe o fabrică, care va produce anual 180 000 t amoniac, urmînd ca pînă în 1970 să ajungă la 200 000 t/an. Caracteristica procedeului, este obținerea concomitentă și a apei grele. În colaborare cu Atomic Energy Commission, procedeul poate fi utilizat la producerea a 25 t/zi apă grea. În principiu, procedeul constă în punerea în contact a deuteriuului conținut în gazele de sinteză, cu amoniacul, în prezența amidurii de sodiu drept catalizator. Atomul de deuteriu înlocuiește preferențial atomul de hidrogen. Într-o primă distilare se obține un amoniac îmbogățit în deuteriu în proporție de 40%, ca apoi, printr-o a doua distilare, să se ajungă la 100%. Acest amestec este apoi ars în oxigen pentru a se obține apă grea și azot. În afară de obținerea acestor două produse, la Mazingarbe sînt în construcție două instalații de lichefiere a aerului tip Linde, o unitate de distilare fracționată a acestuia și o instalație Casale cu catalizator de molibden Topsoe, care urmează a fi dată în exploatare în următoarele luni.

★

În urma descoperirii și exploatării rezervelor de petrol din regiunea Gela—Sicilia s-au extins preocupările de industrializarea regiunii.
Prima instalație a complexului de la Gela a intrat în funcțiune în toamna anului 1962. Materiile prime folosite sînt petrolul brut extras din 88 de sonde situate pe coastă, în apropiere, și gazele naturale aduse pe o conductă de la Gagliano, la circa 60 km depărtare. Consumul de gaze naturale este în prezent de circa 300 mil. m³/an, iar producția de petrol brut ajunge la 1—2 mil. t, ceea ce reprezintă 40% din necesarul rafinăriilor din cadrul complexului. Diferența de 60% este asigurată din import din Libia și Orientul Mijlociu. Conținutul mare în sulf, 6—8%, face ca petrolul local să fie prelucrat separat în vederea recuperării ca acid sulfuric, folosit apoi în fabricile de îngrășăminte complexe. Produsele Complexului de la Gela se împart în trei grupe principale: derivate de la prelucrarea petrolului, produse organice și îngrășăminte. Producția anului 1966, așa cum rezultă din datele oficiale, a fost următoarea: (t/an)

	1966	1967 sfîrșitul anului
Etilena	75 000	90 000
Polietilenă	—	60 000
Oxid de etilenă și glicol	—	20 000
Etanolamine	—	3 000
Acrilonitrili	—	16 000
Fracțiuni petroliere	1 700 000	—
Motorină Diesel	690 000	—
Gazolină	400 000	—
L.P.G.	300 000	—
Produse aromate	60 000	—
Cocs de petrol	390 000	—
Amoniac	240 000	—
Acid sulfuric	230 000	—
Sulfat de amoniu	240 000	—
Uree	160 000	—
Îngrășăminte complexe	120 000	—

Acrilonitrilul ce se va produce la sfîrșitul anului 1967 va fi utilizat la obținerea fibrelor acrilice în Uzina de la Pisticci — Calabria, după un procedeu pus la punct de SNAM-Progetti.
Amoniacul necesar fabricării îngrășămintelor se obține din gazele naturale aduse de la Gaglina, utilizînd procedeul Cassale, iar acidul sulfuric din sulful recuperat din petrol.
Ureea se fabrică în trei unități avînd fiecare o capacitate de 160 t/zi după procedeul Stamicarbon cu recirculare parțială.
Întregul complex de la Gela a costat *L* 140 000 mil. (224 mil. dolari), din care *L* 15 000 mil. (25 mil. dolari) au fost alocate pentru noile instalații în curs de construcție.

★

De curînd a fost semnat de către o firmă suedeză un contract cu firma Uhde pentru construirea în două etape a unei fabrici cu o capacitate de 90 000 tone clor/an, după procedeul Hoechst/Bayer. Caracteristica procedeului o constituie celula de electroliză Uhde tip 150/100, cu o suprafață catodică de 30 m², cu un înalt grad de automatizare. Fiecare celulă este prevăzută și cu un vas vertical în care are loc descompunerea amalgamului și un răcitor pentru hidrogen.
Fabrica ce se va construi la Stenungsund în apropiere de Goteborg va costa 40 mil. coroane suedeze și va intra în funcțiune la capacitatea de 45 000 t clor la jumătatea anului 1968, iar restul la sfîrșitul anului 1969.
Clorul produs va servi la obținerea clorurii de vinil ce se va produce în cadrul aceleiași uzine în cantitate de 75 000 t/an, iar hidroxidul de sodiu în industria de celuloză.

★

Firma Kaltenbach—Franța primește din ce în ce mai multe comenzi pentru construirea de noi fabrici de azotat de amoniu. Astfel în urma unui contract semnat de curînd cu întreprinderea poloneză de stat Polimex și compania italiană Ensa, aceasta va construi cea de a doua fabrică de azotat de amoniu la Wolclawek — Polonia cu o capacitate de 835 000 t/an, prima fiind deja în funcțiune la Pulawy.
Un contract asemănător a fost semnat cu compania Abnos Sevilla pentru o uzină de 165 000 t/an azotat de amoniu folosit la explozivi.
Cele mai recente comenzi au fost primite din Germania de Vest pentru realizarea unei instalații la Wanne Eickel de capacitate 66 000 t/an, iar alta în Anglia la Ardeer—Scoția.

★

În Franța în cadrul complexului chimic de la Berre este în construcție prima instalație din Europa ce va produce insecticidul Vapona adsorbit pe benzi de PVC. Noua fabrică este identică cu aceea a firmei Shell din America. Nu au fost publicate date în legătură cu caracteristicile uzinei ceea ce se știe e numai faptul că aceasta va costa 200 mil. franci (40.6 mil. dolari) și va necesita 2 000 t/an PVC. Condiționarea insecticidului Vapona prin adsorbție pe benzi de PVC este o metodă nouă, produsul este utilizat în încăperi închise și constă din fîșii de 254 × 63,5 × 63,5 mm conținînd 19% Vapona echivalent cu 17,7% greutate 0,0'-dimetil-2,2-diclorvinilfosfat (diclorovos). În condiții date de temperatură și volum, o asemenea fîșie pune în libertate insecticid aficace timp de 10—15 săptămîni.
Datorită cererii mari, firma Shell care a studiat și industrializat pentru prima dată la Princeton acest nou produs, este în tratative cu țările Beneluxului (Olanda, Belgia, Luxenburg) pentru realizarea și în aceste țări de instalații industriale.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare ai industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale vor fi în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1968

uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric

NAVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

- SUPERFOSFAT DE PULBERE
- SUPERFOSFAT GRANULAT

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

MEILER UND RETORTENHOLZKOHLE

GROSSKÖRNIG

HOHER HEIZWERT

MINIMALER FEUCHTIGKEITSGEHALT

MINIMALE RÜCKSTÄNDE

ROMANIA

EXPORTLEMN

Lieferbar gesackt oder lose auf Wunsch des Kunden bietet an

EXPORTLEMN

RUMÄNIEN, BUKAREST, 4, Piaţa Rosetti; Postfach 802
Telex 362 und 363; Internationaler Fernruf: 243
Drahtanschrift: EXPORTLEMN — Bukarest

UZINA CHIMICA METALURGICA ZLATNA

Produce:

Cupru convertizor puritate 98%

Acid sulfuric tip D, puritate 73,5%

Sulfat de cupru tehnic, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, puritate 98,5%

Sulfat feros $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, puritate 97,5%

Azotat de argint tehnic, $AgNO_3$, puritate 99,9%

Etylxantat de sodiu

DANS L'INDUSTRIE DE TRANSFORMATION DU CAOUTCHOUC UTILIZEZ;

CAROM®

CAOUTCHOUC SYNTHÉTIQUE DE TYPE BUTADIÈNE-STYRÈNE, FABRIQUÉ EN ROUMANIE.

- CAROM 1500 — obtenu par polymérisation à 5°C en émulsion avec du savon résineux
- CAROM 1712 — caoutchouc étendu d'huile (min. 37,5% huile).

NOIR DE CARBONE

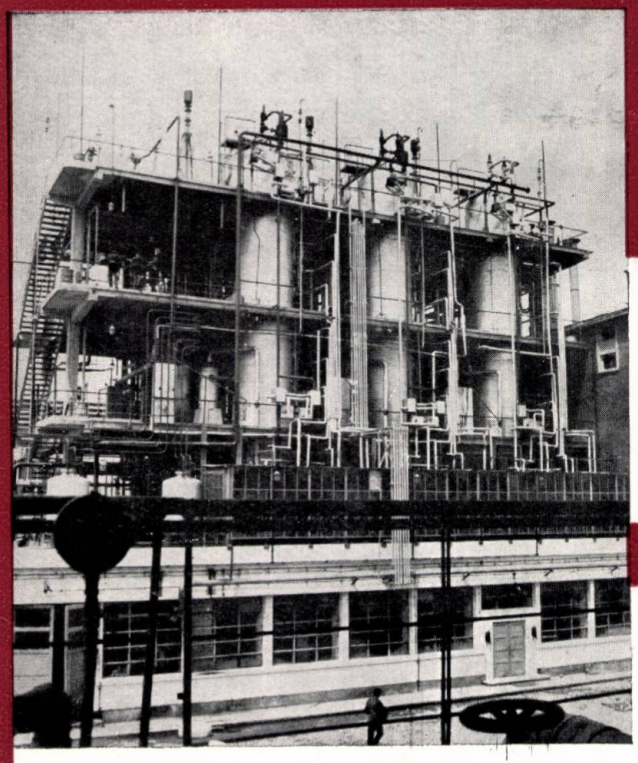
- CARBOMET-S noir de carbone actif, obtenu par le procédé des canaux (type MCP-MEDIUM PROCESSING CHANNEL)
- FURNAL-R 300 noir carbone semiactif obtenu par le procédé des fourneaux (type FF-FINE FURNACE)
- CARBODIS-8—type HAF (High Abrasion Furnace)

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

EXPORTATEUR:

CHIMIMPORT

10, Bd. Republicii Bucarest—Roumanie
Boite postale: 525; Telex 184 et 185
Téléphone 16.06.36
Adresse télégraphique: CHIMIMPORT—Bucarest.



BUCUREȘTI

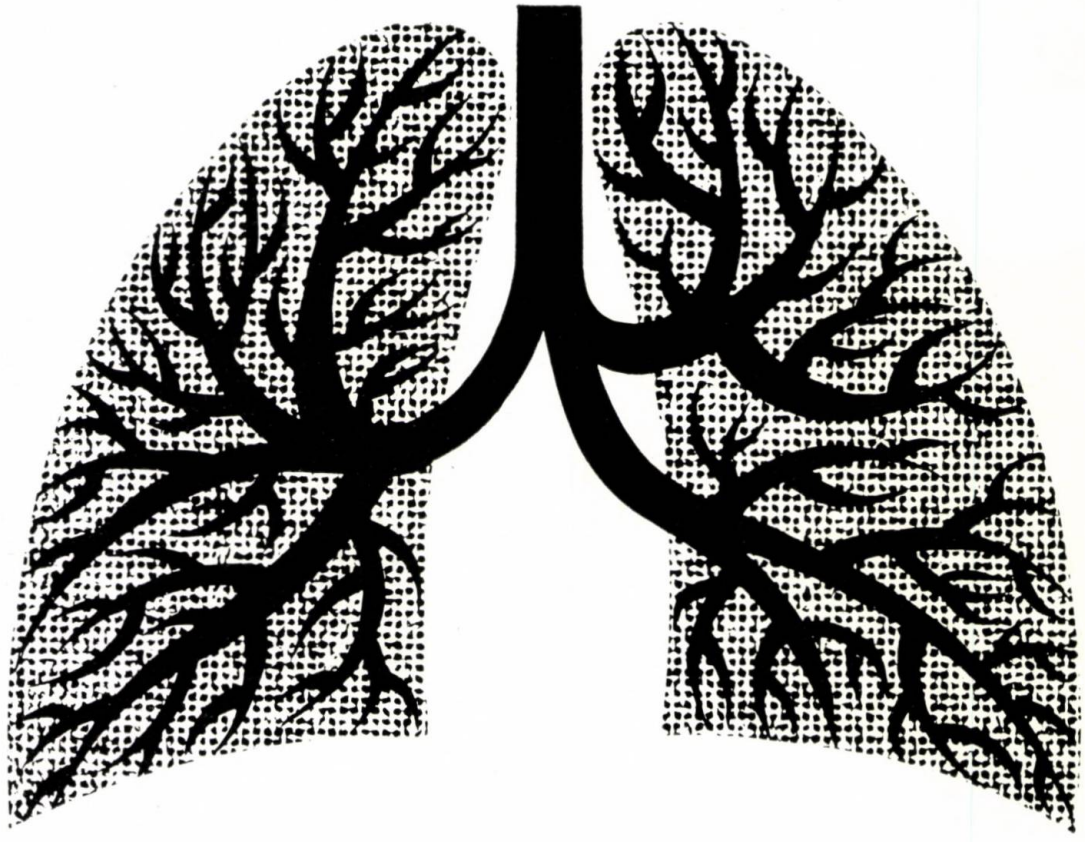
INDUSTRIALEXPORT

ROMÂNIA

provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

- research works
- designing works
- delivery of equipment
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

Str Gabriel Pèri nr. 2 Bucharest—Romania
Telephone: 116. Telex: 214. Cables: INDEXPORT



NOVODRIN

(ISOPRENALINSULFAT)
CONȚINUTUL%
TABLETE PERLINGUAL DE 0,02

Excepțional antiseptic și terapeutic pentru turburări de conductibilitate din partea cordului

CONTROLAT DE STAT
EXPERIMENTAT ȘTIINȚIFIC
PRODUSUL SE BUCURĂ PRETUTINDENI DE ÎNCREDERE

GERMED

MEDICAMENTE
DIN REPUBLICA
DEMOCRATĂ
GERMANĂ

VVB — INDUSTRIA FARMACEUTICĂ
membră a Uniunii mărcilor depuse pentru produsele farmaceutice și chimice
Informații de export se obțin prin:
DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT-IMPORTGESELLSCHAFT m.b.H.
117, Berlin, Köpenick, Ottomargeschichte Geschke Strasse, 2—22 REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

HOECHST livrează:

HOECHST-WACHSE

Cine este obișnuit să pretindă calitate și economicitate, prelucrează cu prioritate SORTURILE DE CEARĂ HOECHST, materii prime verificate, pentru producerea cerii de parchet, cremei de întreținere a încălțămintei și obiectelor de marochinărie, politurilor auto și mobilă, hîrtiei carbon și lucioasă, emulsiilor parafinice, lubrifianților și cernelurilor tipografice.

RO 47

HOECHST

Folosind CERURILE HOECHST se obține un luciu deosebit. Cerurile sînt consistente și prezintă calități neîntrecute pentru prepararea pastelor, sînt ușor emulsionabile, au un înalt grad de puritate și prezintă o calitate constantă.

La cerere vă trimitem cu plăcere material informativ.

Vă stăm la dispoziție cu consultații privind aplicațiile tehnice.

FARBWEKE HOECHST AG. 6230 FRANKFURT / MAIN 80

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

CONSTRUCTIA MACROMOLECULEI

Modelele atomice Courtauld sînt realizate în spaţiu şi de aceea evidenţiază unghiurile de legătură, distanţele, ca şi mărimile şi aspectul atomilor reprezentaţi. Modelele sînt confecţionate din polistiren presat puternic, prezentînd următoarele avantaje: corectitudinea dimensiunilor şi reducerea greutăţii permiţînd construirea unor modele moleculare mari, durabilitatea culorii.

Prin precizia construcţiei şi prin sistemul de legătură unic, modelele sînt deosebit de valoroase şi utile pentru biochimişti, chimişti şi cercetători în domeniul biologiei moleculare. Ele sînt de asemenea utile profesorilor şi conferenţiarilor, multe fiind folosite în şcoli şi universităţi. Sînt puse la dispoziţie 35 modele diferite, cuprinzînd toate felurile obişnuite de atomi. Ele sînt construite la o scară de 1A° = 0,8 inci (circa 2 cm), dimensiunile şi configuraţia fiind determinate de razele covalente, unghiurile de legătură şi razele Van der Waals. Aceşti factori se bazează pe ultimele date valabile.

Sistemul de articulare este bazat pe un ansamblu de tije şi scobituri permiţînd legături variate liniare sau ramificate, fixe sau ajustabile. Această serie de legături măreşte considerabil flexibilitatea şi capacitatea modelelor.

Modelele sînt prezentate în două truse cuprinzînd respectiv 33 şi 123 de modele, completate cu piesele de legătură necesare. Modelele şi accesoriile sînt puse la dispoziţie şi ca unităţi separate. Pentru toate detaliile, vă rugăm a lua legătura cu adresa de mai jos:

GRATIS!

GRIFFIN

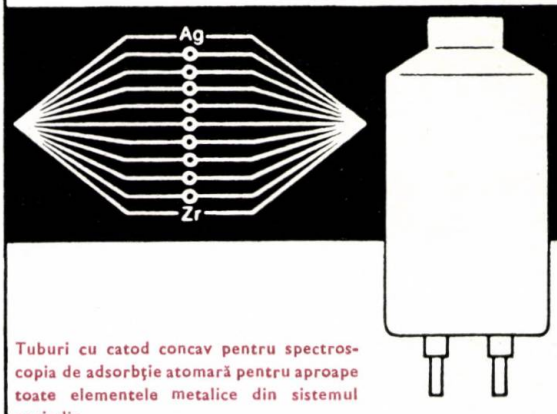
CATALOAGELE DE MATERIALE DE LABORATOR

Aţi primit catalogul Dvs. de echipament la laborator?

GRIFFIN & GEORGE LTD
EALING ROAD · ALPERTON · WEMBLEY
MIDDLESEX · ENGLAND

ORIGINAL HANAU
Für Industrie und Labor

HOHLKATHODEN LAMPEN



Tuburi cu catod concav pentru spectroscopia de adsorbţie atomară pentru aproape toate elementele metalice din sistemul periodic.
Înaltă intensitate în liniile de rezonanţă, eliminarea fondului perturbant, stabilitate mărită.

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI 6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

Trimitem
la cerere
un prospect
detailat

De asemenea mai livrăm lămpi: de imersie, lămpi Raman şi lămpi cu deutariu

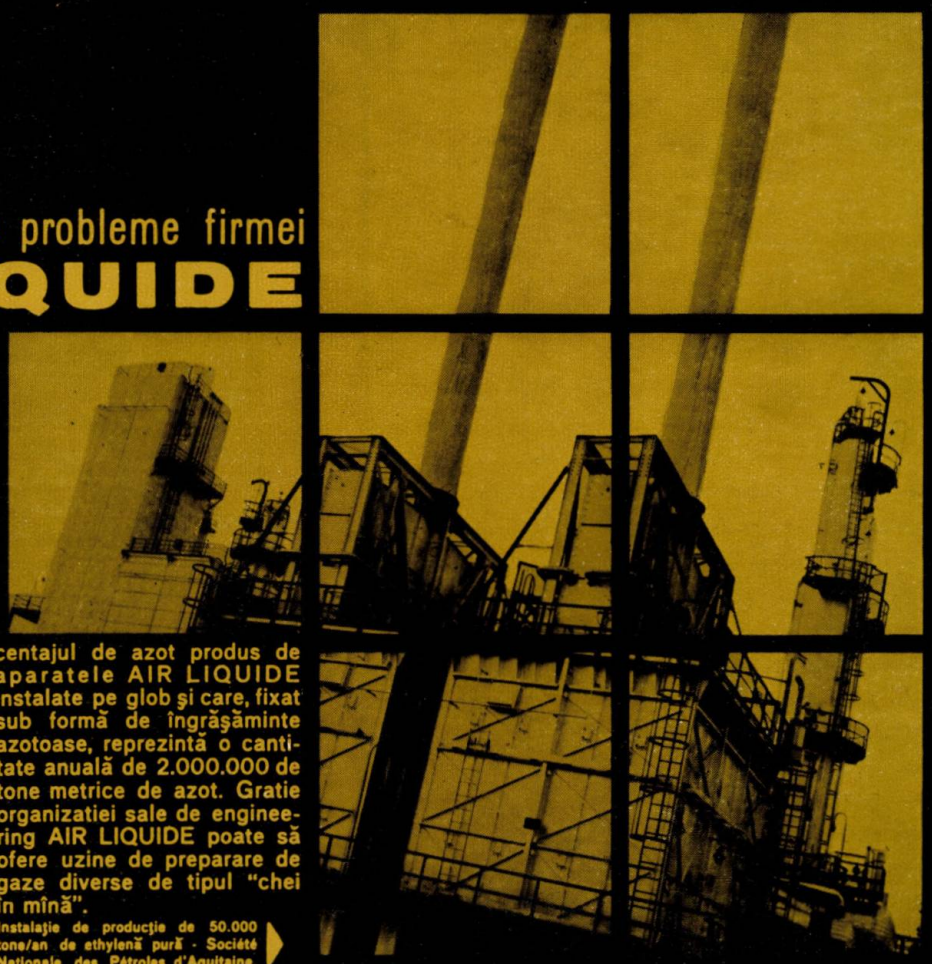
gazele foarte pure

materii prime ale industriei chimice

AL. D.C.V.M. 09-66

încredinţaţi aceste probleme firmei

AIR LIQUIDE



AIR LIQUIDE aplică propriile sale procedee de tratare a amestecurilor gazoase la temperaturi foarte scăzute, pentru obţinerea de gaze foarte pure utilizate ca materii prime de industria chimică : Hidrogen (impuritati : 20 ppm) - Azot (O_2 : 5 ppm) - Ethylenă (C_2H_2 = 99,95 %) - Anhidridă carbonică (CO_2 puritate atomică).

15 % din producţia mondială, aceeta este, de exemplu, procentajul de azot produs de aparatele AIR LIQUIDE instalate pe glob şi care, fixat sub formă de îngrăşăminte azotoase, reprezintă o cantitate anuală de 2.000.000 de tone metrice de azot. Gratie organizatiei sale de engineering AIR LIQUIDE poate să ofere uzine de preparare de gaze diverse de tipul "chei în mînă".

Instalaţie de producţie de 50.000 tone/an de ethylenă pură - Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine.

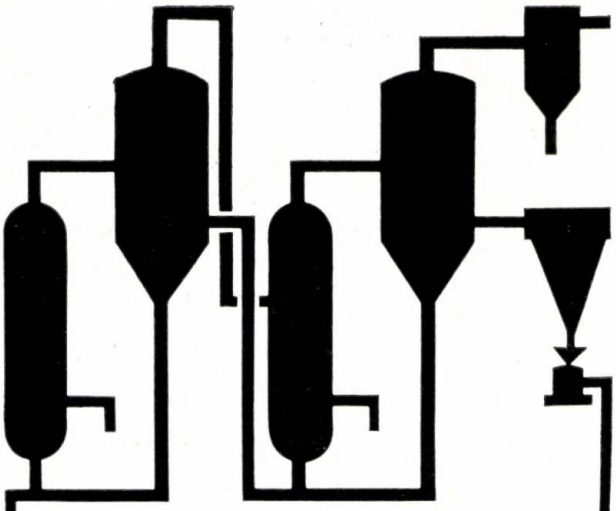
Pentru informatii a se adresa la Departamentul Engineering al Grupului A. L. din :

FRANŢA
DÉPARTEMENT CONSTRUCTIONS ET VENTES MÉCANIQUES
57, Avenue Carnot - (94) - CHAMPIGNY-sur-MARNE.
Tél. : 472.97.40 - Telex : CHAMPAL CHAMP 23-884
SOCIÉTÉ D'ÉTUDES ET DE CONSTRUCTION D'APPAREILLAGES POUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES
B.P. 10 - (38) - SASSENAGE.
Tél. : GRENOBLE 87.44.61 et 87.44.62

CANADA
CANADIAN LIQUID AIR Ltd-AIR LIQUID CANADA Ltée
1210, Sherbrooke St. West. MONTRÉAL 2 (P.Q.).
Tél.: VICTOR 2.5431 - Telex: AIRLIQUID M.T.L. 01 - 2563

ITALIA
SOCIETA PER L'INDUSTRIA DELL'OSSIGENO E DI ALTRI GAS
Corso Sempione, 73-MILANO.
incepind din 1 Septembrie 1966 via Capecelatro 69 - MILANO
Tél.: 315.151 à 315.155 - Telex: OSSIGENO 31-486

JAPONIA
TEIKOKU SANSO KABUSHIKI KAISHA
P.O. Box 522 KOBE PORT.
Tél.: 67.5501 MINATOGAWA-Telex : 354-62 T.S.K.K. KOB



Proiectăm şi construim

Instalaţii industriale pentru realizarea economică a diverselor procese în

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
frigotehnie
industria sărurilor
industria oţelului

instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic, acid citric.

instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.

instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.

instalaţii de degazare a oţelului pentru cochilii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO

41 Duisburg · Düsseldorfer Straße 29 ·

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
PETROL ŞI GAZE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique de la Republique Socialiste de Roumanie.

Les revues mentionnées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

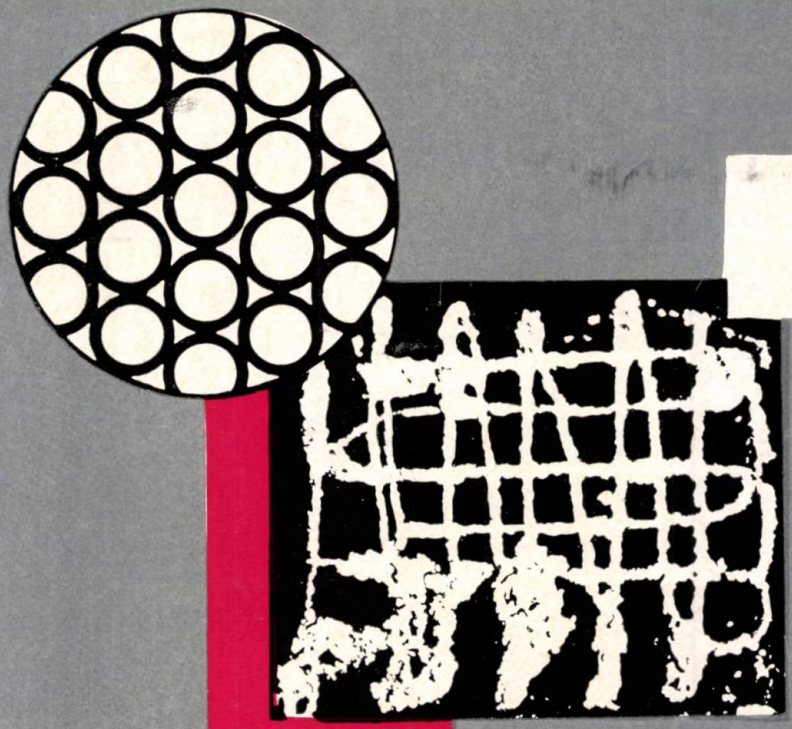
REDACTION:

ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA 3

Abonnements par

I. I. S. C. CARTIMEX

Bucarast, Boîte postale 134—135



Combinatul chimico-metalurgic « Gheorghe Gheorghiu-Dej » Baia Mare produce pentru industria electrotehnică, chimică, alimentară şi construcţii :

Cupru electronic
Ţevi de plumb
Table de plumb.
Seleniu pur pentru redresoare
Pulbere de cupru
Litargă selecţionată
Miniu de plumb
— non — setting
— fin — divizat
Acid sulfuric contact
Acid clorsulfonic
Bioxid de sulf lichefiat
Bicromat de sodiu
Anhidridă cromică
Tiosulfat de sodiu
— Cal. I.
— uz fotografic
Sulfat de zinc
Sulfat de magneziu
Pămînturi decolorante
— sondafin
— bamarin
Fozocrezol
Abrazivi pe suport de pînză şi hîrtie

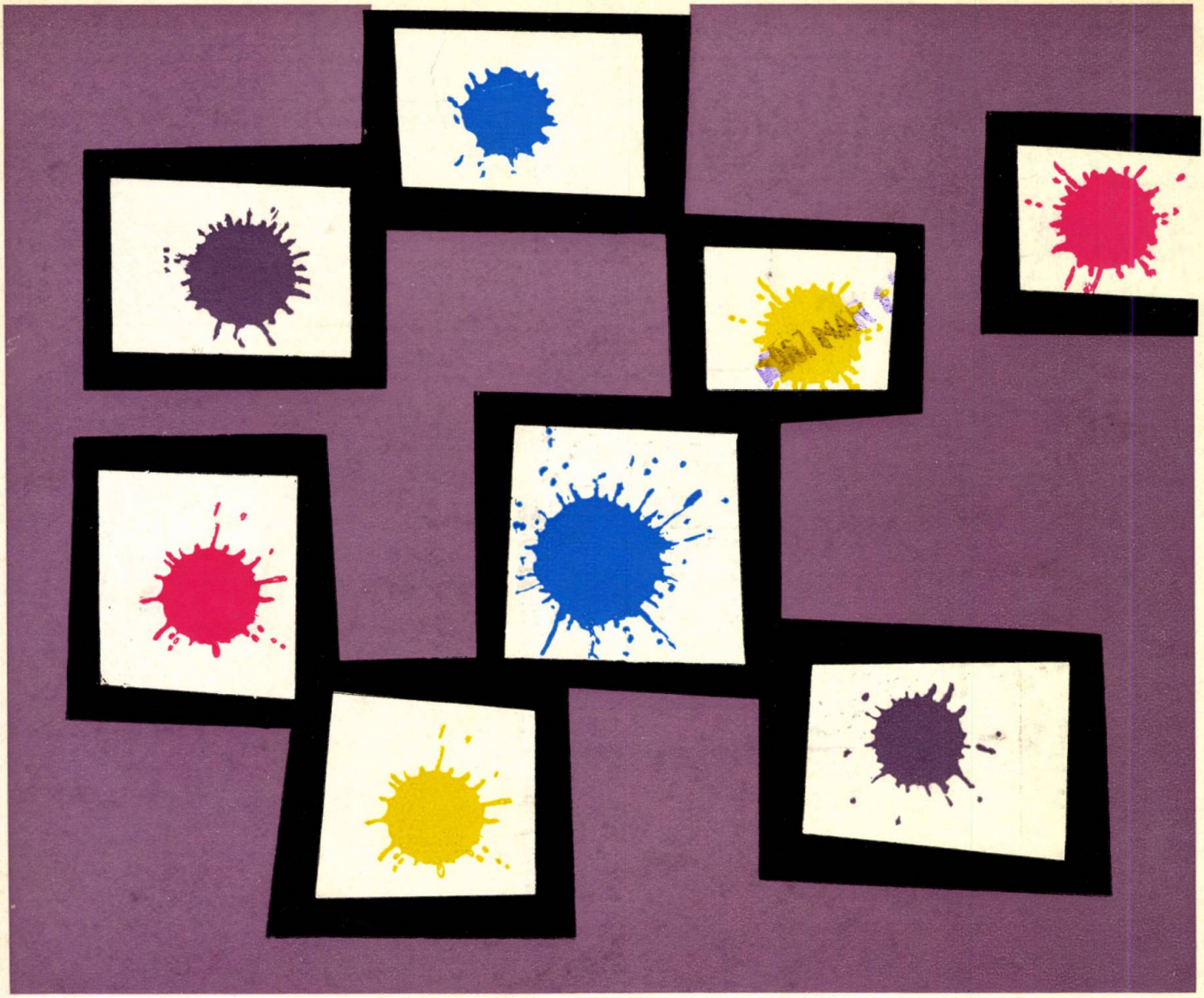
COMBINATUL CHIMICO-METALURGIC „GHEORGHE GHEORGHIU-DEJ"

Baia Mare — Eliberării 15
Telefon 6500 Telex

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA

COLOROM CODLEA



COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE
HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

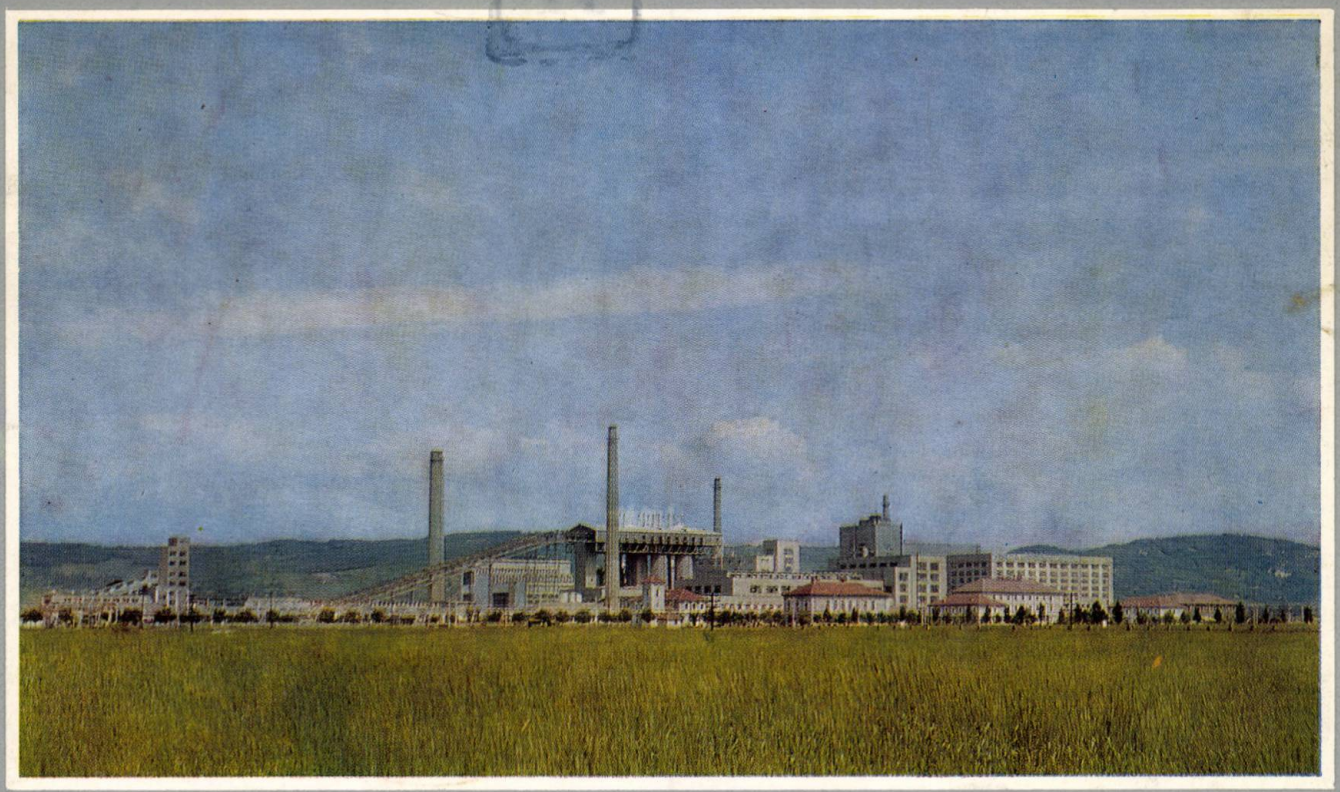
PRODUSE

ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

E 1446

REFERATIVA



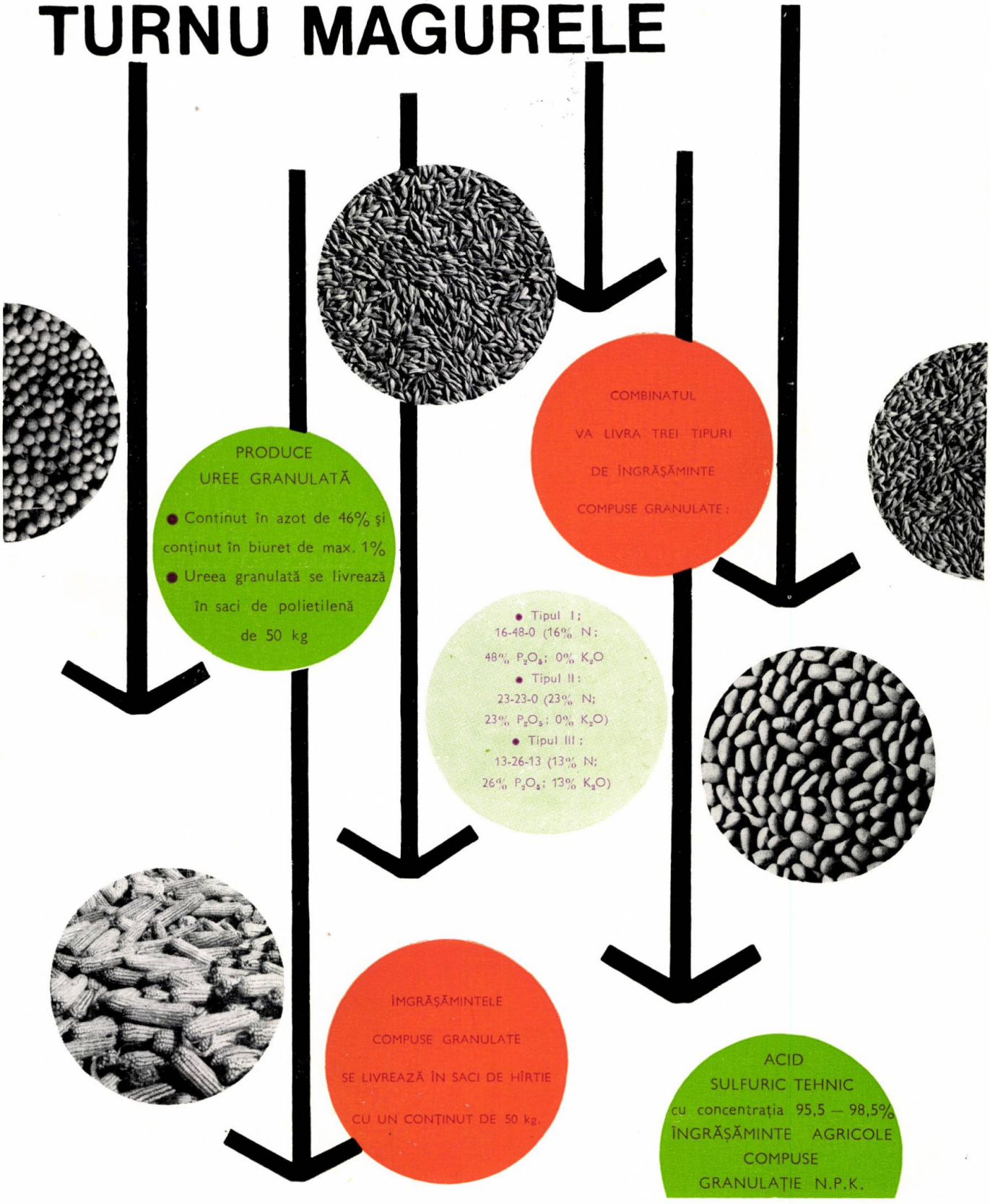
2

FEBRUARIE 1968 ★ VOL. 19, Pag. 65 — 128

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

COMBINATUL de îngrăşăminte chimice TURNU MAGURELE



PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL VA LIVRA TREI TIPURI DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

- Tipul I: 16-48-0 (16% N; 48% P_2O_5; 0% K_2O
- Tipul II: 23-23-0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III: 13-26-13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ÎMGRĂŞĂMINTELE COMPUSE GRANULATE SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE CU UN CONŢINUT DE 50 kg.

ACID SULFURIC TEHNIC
cu concentraţia 95,5 — 98,5%
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE COMPUSE
GRANULAŢIE N.P.K.

FLUOROSILICAT DE SODIU

- Calit. I cu max. 98% Na_2SiF_6 şi max. 0,5% umiditate
- Calit. II cu max. 95% Na_2SiF_6 şi max. 1% umiditate

Nr. 2
VOL. 19
FEBR.
1968

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

E. POPA, I. ADUMITRĂCESEI, MARIA PONTA şi V. RĂUŢ — 65—70 — Cîteva aspecte ale dezvoltării industriei chimice în principalele ţări capitaliste

I. MOLDOVAN şi MARINELA MAN — 71—77 — Acidul superfosforic — un intermediar important în industria îngrăşămintelor foarte concentrate. I. Caracteristici fizico-chimice

A. BARBAT, D. ŞANDRU şi V. DUMA — 78—81 — Sinteza şi purificarea 1,3-dioxolanului

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN — 82—89 — Influenţa diferitelor variabile asupra procesului de separare cu bioxid de sulf şi heptan a unor amestecuri de indivizi chimici din seria alchilnaftalinelor şi alchilbenzenilor

T. D. IONESCU şi GH. TUDORACHE — 90—93 — Schimbători de ioni sintetici anorganici. I. Sărurile unor acizi polibazici cu cationi polivalenţi

S. ŞONTEA şi V. CONSTANTIN — 94—96 — Analiza spectrală a bronzurilor de aluminiu şi de staniu

ŞT. TEODORESCU — 97—104 — Despre unele aspecte speciale ale calculului de rezistenţă a aparatelor de schimb de căldură tubulare lucrînd în domeniul temperaturilor ridicate

V. IONIŢĂ, GR. POP şi R. BOIERU — 105—107 — Cercetări privind obţinerea unor catalizatori utilizaţi la sinteza anhidridei maleice, prin oxidarea cu aer a benzenului

FR. GOTHARD, A. HALANAY şi V. M. POPOV — 108—111 — Studiul stabilizării procesului de separare în coloane de rectificare cu talere. I. Studiul modelului matematic

B. BOTU — 112—116 — Probleme actuale privind evacuarea apelor uzate în industria chimică din România

S. V. NISTOR — 117—119 — Studiul prin rezonanţă magnetică a zeoliţilor

SCURTE COMUNICĂRI

G. VODNAR, J. KULCSAR, E. TOTH şi C. PLEŞA — 120—121 — Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe schimbători de ioni. I. Rezultatele obţinute prin folosirea cationitului indigen « Vionit CS-2 »

C. BEŞCHEA şi R. POPESCU — 121—122 — Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a sistemelor *n*-heptandiizopropilbenzeni-α-metilnaftalină şi *n*-hexadecandiizopropilbenzeni-α-metilnaftalină

CRONICĂ
124

RECENZII
125—126

INFORMAŢII ECONOMICE
127—128

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

Fotografia de pe coperă reprezintă Uzina de alumină Slatina — vedere generală

Slatina aluminium plant-general view

Снимок на первой обложке: Алюминиевый комбинат в г. Слатине — Общий вид

FERTILIZERS & PESTICIDES:

Made in Romania

— ammonium nitrate type: min 33,5 percent nitrogen

— granulated urea (min 46 percent nitrogen)

— superphosphate (17—18 percent P_2O_5)

— compound fertilizers (16.48.0)

— DETOXAN(R) (dichlorine-diphenyl-trichlorethane-active substance for formulations) 70 percent isomeres pp'

— CRIPTODIN(R) (mercury salts based fungicide)

— MERCURAN(R) (fungicide and insecticide containing mercury salts and hexachlorine-cyclohexane).

— HORTITOX(R) (horticultural oil for spraying during the vegetative rest)

CHIMIMPORT

BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucharest — Romania 10, Republicii Blvd. P.O.B. 525

Telephone: 16.06.36; Telex: 184 and 185

Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ORSZÁGOS KÖZPONT DOKUMENTÁCIÓS 1883

CONTENTS

E. POPA, I. ADUMITRĂCESEI, MARIA PONTA and V. RĂUȚ,

Some aspects of the development of the chemical industry in the main capitalist countries 65

I. MOLDOVAN and MARINELA MAN,

The superphosphoric acid as an important intermediary in the industry of the highly concentrated fertilizers. Part. I.... 71

A. BĂRBAT, D. SANDRU and V. DUMA

The synthese and the purification of the 1,3 dioxalane 78

D. GRIGORIU and M. BOGDAN,

The influence of the different variables on the separation process with sulphur dioxide and heptane of some mixtures of chemical individuals from the series of alkylnaphtalenes and alkylbenzenes..... 82

T. D. IONESCU and GH. TUDORACHE,

Inorganic exchangers..... 90

S. ȘONTEA and V. CONSTANTIN,

The spectral analysis of aluminium and tin bronzes 94

ȘT. TEODORESCU,

Some special aspects of the strength calculation of the tubular heat exchange apparatuses, working in the field of high temperature 97

V. IONIȚĂ, GR. POP and R. BOIERU

Researches concerning the obtention of some catalysts to the synthesis of anhydride by oxidation with air of benzene.... 105

FR. GOTHARD, A. HALANAY and V. M. POPOV,

Studying the stabilization of the process of separation in plate columns for rectification 108

B. BOTU,

Present problems concerning the discharge of used waters in the chemical industry of Romania 112

S. V. NISTOR,

The Study of the zeolithes by magnetic resonance 117

SHORT COMMUNICATIONS

G. VODNAR, J. KULCSAR, E. TOTH and C. PLEȘA,

The decompozition of cumen hxdroperoxide on ion exchangers. I. Results obtained by the utilization of the indigenuous cationite «Vionit CS-2» 120

C. BEȘCHEA and I. POPESCU,

The analysis by partitional chromatography gas-liquid of the systems n-heptane diisopropylbenzenes α-methylenaphtalene and n-hexadecane-diisopropylbenzenes-α-methy-lenaphtalene 121

I. Moldovan, and Marinela Man: **The superphosphoric acid as an important intermediary in the industry of the highly concentrated fertilizers. Part I.**

The physical properties and the chemical composition of the superphosphoric acid, obtained either by thermic or by humid process, as well as the dependence between them, are presented.
At the same time, the authors show in detail the influence of the quality of the initial orthophosphoric acid especially on the conversion degree which represents a determining factor concerning the sequestration capacity of the impurities. Further, is discussed the corrosion problem, as an essential condition in the economic achievement of the different processes.

Rev. Chim, **19**, nr. **2**, 1968 p. 71
D. C. 661.634.2:631.855

D. Grigoriu, and M. Bogdan, : **The influence of the different variables on the separation process with sulphur dioxide and heptane of some mixtures of chemical individuals from the series of alkylnaphtalenes and alkylbenzenes**

In this paper are presented the data obtained by the authors concerning the separation of some chemical individuals from the series of alkylnaphtalenes and alkylbenzenes with sulphur dioxide and n-heptane. The authors analyse the influence of the ration of the principal solvent (sulphur dioxide), of the secondary solvent (heptane), of the extraction temperature, of the number of carbon atoms from the chains of the alkylaromatic hydrocarbons and the concentration of alkylnaphtalenes on the quality and the quantity of the products.
The obtained data offer the possibility of the choice of the optimum extraction conditions, depending on the aim of the industrial process and the technical economic reasons.

Rev. Chim. 19, nr. 2, 1968, p. 82
D. C. 66.066:547.535

V. Ioniță, Gr. Pop and R. Boieru: **Researches concerning the obtention of some catalysts to the synthesis of anhydride by oxidation with air of benzene**

The catalytic activity of three types of catalysts based on $V_2O_5 \cdot MoO_3$, activated with Ag_2O, ZnO and Cu_2O has been determined in pilot installation.
Optimum results have been obtained with the catalyst $V_2O_5 \cdot MoO_3 + Ag_2O$, the specific consumption being of 1,25 kg benzen/kg maleic anhydride.
This catalyst may be used in the maleic anhydride producing industrial plant.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 105
D.C. 542.973:547.4623-312

F. Gothard, A. Halanay, and V. M. Popov: **Studying the stabilization of the process of separation in plate columns for rectification**

The authors study the conditions of stabilization of the system starting from a simplified mathematical model of a plate column for rectification. Resorting to Liapunov's theory, they deduce a relation for the maximum stabilization time depending on the operating conditions. It had also been found that the stabilization of the system takes place without oscillations, accordingly with the experience.

Rev. Chim, **19**, nr, 2, 1968, p. 108
D.C. 66.048.37

B. Botu: **Present problems concerning the discharge of used waters in the chemical industry of Romania.**

The chemical industry takes a larger and larger part in the economic and social development of our country and constributes to the rise of the living standard and the wellbeing of the working people, but at the ame time, the development of the chemical industry can cause also some troubles to the society such as the pollution of surface and underground waters if adequate measures had not been taken beforehand.
The paper presents some actual problems concerning the discharge of the used waters from the units of chemical industry and points out the measures to be taken for the diminution of the risk of the pollution of waters. The article is intended for the specialists acting in the branch of chemistry in the designing, execution and exploitation field.

Rev. Chim, **19**, nr. 2, 1968, p. 112
D. C. 628.543:66(498)

СОДЕРЖАНИЕ

Е. ПОПА, И. АДУМИТРЭЧЕСЕИ, М. ПОНТА и В. РЭУЦ
Ряд аспектов по развитию химической промышленности в главных капиталистических странах. 65

И. МОЛДОВАН и МАРИНЕЛА МАН
Суперфосфатная кислота — важный посредник промышленности очень концентрированных удобрений 71

А. БАРБАТ, Д. ШАНДРУ и В. ДУМА,
Синтез и очистка 1,3 диоксалана 78

Д. ГРИГОРИУ и М. БОГДАН
Влияние различных переменных на процесс отделения при помощи двуокиси серы и гептана ряда смесей химических элементов из ряда алкилнафталинов и алкилбензенов 82

Т. Д. ИОНЕСКУ и Г. ТУДОРАКЕ
Неорганические ионообменники 90

С. ШОНТЯ и В. КОНСТАНТИН
Спектральный анализ алюминиевой и станиевой бронзы.... 94

ШТ. ТЕОДОРЕСКУ
О некоторых особенных аспектах по расчету сопротивления теплообменных трубчатых аппаратов, работающих при высоких температурах..... 97

В. ИОНИЦЭ, ГР. ПОП и Р.БОИЕРУ
Исследования по получению ряда катализатов применяемых в промышленном маштабе при синтезе малеинового ангидрида путем каталитического окисления воздухом, в фазе пара, бензеном..... 105

Ф. ГОТХАРД, А. ХАЛАНАЙ и В. М. ПОПОВ
Изучение стабилизации процесса отделения в тарелчатой ректификационной колонне 108

Б. БОТУ
Актуальный вопрос относительно слива отработанной воды в химической промышленности Румынии 112

С. В. НИСТОР
Изучение цеолитов путем магнетического резонанса 117

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. ВОДНАР, Ж. КУЛКСАР, Е. ТОТ и К. ПЛЕША
Разложение гидроперекиси кумена ионообменниками. I. Результаты полученные при применении отечественного катионита «Вионит-ЧС-2» 120

К. БЕШКЯ и Р. ПОПЕСКУ
Анализ посредством хроматографии распределения газ-жидкость системы *n*-гептан-диизопропилбензенов-α-метил нафталин и *n*-гексадекондизопропил бензены-α-метилнафталин 121

И. Молдован и Маринела Ман: **Суперфосфатная кислота важный посредник в промышленности очень концентрированных удобрений. Часть I. Физико-химическая характеристика.**

Описываются физические свойства и химический состав суперфосфатной кислоты получаемой тепловым или влажным методом а также связь между ними.
Указывается подробно и влияние качества ортофосфорной первичной кислоты, в особенности на степень конверсии, которая является определяющим фактором в отношении задержки посторонних примесей. Далее обсуждается вопрос коррозии, основное условие для экономического применения различных способов.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 71.
Д. К. 661.634.2 : 631.855.

Д. Григориу и М. Богдан: **Влияние различных переменных на процесс отделения при помощи двуокиси серы и гептана ряда смесей химических элементов из ряда алкилнафталинов и алкилбензенов.**

В этой работе приводятся данные полученные авторами по отделению ряда химических элементов из ряда алкилбензенов и алкилнафталенов двуокисью серы и n-гептаном. Анализируется влияние рации основного сольвента (двуокись серы), вторичного раствора (гептан) температуры экстрагирования, числа углеродных атомов в катенах алкил ароматических углеводородов и концентрации алкилнафталинов на качество и количество изделий. Полученные данные дают возможность выбрать оптимальные условия экстрагирования в зависимости от преследуемой цели в промышленном процессе и в зависимости от технических и экономических мотивов.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 82.
Д. К. 66.066 : 547.535

В. Ионицэ, Гр. Поп и Р. Боиеру: **Исследования по получению ряда катализаторов применяемых в промышленном маштабе при синтезе малеинового ангидрида путем катали тического окисления воздухом, в фазе пара, бензеном.**

Определили в опытной установке каталитическое действие трех типов катализаторов на основе $V_2O_5 \cdot M_0O_3$, активизированных Ag_2O, ZnO и Cu_2O.
Наилучшие результаты достигли на катализаторе $V_2O_5 \cdot M_0O_3 + Ag_2O$, при котором получили удельный расход 1,25 кг бензен/кг малеиновый ангидрид. Этот катализатор можено применять в промышленных устаовках для малеинового ангидрида.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 105.
Д. К. 542.973:547.462.3-312

Ф. Готхард, А. Халанай и В. М. Попов: **Изучение стабилизации процесса отделения в тарелчатой ректификационной колонне.**

Исходя из математически упрощенного образца тарелчатой ректификационной колонны, исследуются условия стабилизации системы. Прибегая к теории Ляпунова вычитывают отношения для максимального времени стабилизации в зависимости от условий работы, выявляя одновременно что стабилизациия системы производится без колебаний, факт соответствующий опыту.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 108.
Д. К. 66.948.37.

Б. Боту: **Актуальный вопрос относительно слива отработанной воды в химической промышленности Румынии.**

Химическая промышленность участвует все бльше в экономическом и социальном развитии страны, помогая повышению жизненного уровня и благосостоянию рабочего класса. Параллельно с этим, развитие химической промышленности может принести обществу ряд недостатков, как например, загрязнение грунтовых и поверхностных вод, если заблаговременно не принять надлежащих мер. В работе приводятся ряд актуальных проблем по эвакуированию отработанной воды из предприятий химической промышленности с указанием мероприятий которые необходимо иметь в виду для того чтобы уменьшить опасность загрязнения воды. Работа относится к специалистам которые работают в химической отрасли, в проектировании, в строительстве или эксплуатации.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 112.
Д. К. 628.543 : 66(498)

INHALT

E. POPA, I. ADUMITRĂCESEI, MARIA PONTA und V. RĂUȚ,

Einige Entwicklungsaspekte der chemischen Industrie in den wichtigsten kapitalistischen Ländern 65

I. MOLDOVAN und MARINELA MAN,

Superphosphorsäure, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung hochkonzentrierter Kunstdüngemittel. I. 71

A. BĂRBAT, D. SANDRU and V. DUMA

Die Synthese und die Reinigung des 1,3 Dioxalans 78

D. GRIGORIU und M. BOGDAN,

Einfluss der verschiedenen veränderlichen Grössen auf den Trennvorgang einiger Gemische chemischer Elemente aus der Reihe der Alkylnaphtaline und Alkylbenzole mit Schwefeldioxyd und Heptan 82

T. D. IONESCU und GH. TUDORACHE,

Anorganische synthetische Ionenaustauscher 90

S. ȘONTEA und V. CONSTANTIN,

Spektralanalyse der Aluminium- und Zinnbronze 94

ȘT. TEODORESCU,

Über einige Sonderaspekte der Festigkeitsberechnung der Röhrenwärmeaustauscher im Bereich der hohen Temperaturen 97

N. IONIȚĂ, GR. POP und R. BOIERU

Untersuchungen über die Herstellung einiger Katalysatoren mit industrieller Anwendung bei der Synthese des Maleinsäurehydrids durch katalytische Luftoxydation des Benzols in der Dampfphase 105

FR. GOTHARD, A. HALANAY und V. M. POPOV,

Untersuchung der Stabilisation des Trennungsprozesses in einer Rektifiziersäule mit Böden 108

B. BOTU,

Gegenwartsprobleme in bezug auf die Abwasserreinigung in der chemischen Industrie Rumäniens 112

S. V. NISTOR

Untersuchung der Zeolithen durch magnetische Resonanz 117

KURZBERICHTE

G. VODNAR, J. KULCSAR, E. TOTH und C. PLEȘA

Zersetzung des Kumolhydroperoxyds auf Ionenaustauschern . I. Ergebnisse der Verwendung des einheimischen Kations „Vionit CS-2" 120

C. BEȘCHEA und R. POPESCU

Chromatographische Analyse der Gas-Flüssigkeitsverteilung des Systems *n*-Heptan-Diisopropylbenzol α-Methylnaphtalin und *n*-Hexadekandiisopropylbenzol α-Methylnaphtalin 121

I. Moldovan und Marinela Man: **Superphosphorsäure, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung hochkonzentrierter Kunstdüngemittel. I.**

Es werden die physikalischen Eigenschaften und die chemische Zusammensetzung der im Wärme-oder Nassverfahren gewonnenen Superphosphorsäure, sowie die Wechselwirkung zwischen desen beiden Faktoren dargelegt.

Ferner wird eingehend der Einfluss der Qualität der ursprünglichen Orthophosphorsäure vor allem auf den Konversionsgrad erläutert, der für die Rückhaltfähigkeit der Verunreinigungen entscheiden ist. Abschliessend wird das Problem der Korrosion, eine wesentliche Voraussetzung für die wirtschaftliche Anwendung der verschiedenen Verfahren erörtert.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 71
D.K, 661,634.2:631.855

D. Grigoriu und M. Bogdan: **Einfluss der verschiedenen veränderlichen Grössen auf den Trennvorgang einiger Gemische chemischer Elemente aus der Reihe der Alkylnaphtaline und Alkylbenzole mit Schwefeldioxyd und Heptan**

Der Aufsatz enthält die von den Verfassern ermittelten Daten in bezug auf die Trennung chemischer Elemente aus der Reihe der Alkylnaphtaline und Alkylbenzole mit Schwefeldioxyd und n-Heptan. Die Verfasser analysieren den Einfluss der Menge von Hauptlösungsmitteln (Schwefeldioxyd) und der Sekundärlösungsmittel (Heptan), der Extraktionstemperatur, der Zahl der Kohenstoffatome in den alkyaromatischen Kohlenwasserstoffketten und der Konzentration der Alkylnaphtaline auf die Qualität und Quantität der Erzeugnisse.

Die erzielten Daten bieten die Möglichkeit, die optimalen Extraktionsbedingungen im Verhältnis zum Industrieprozess und den technischen und wirtschaftlichen Erwägungen zu wählen.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968 p. 82
D.K. 66.066:547.535

N. Ioniță Gr. PoP und R. Boieru: **Untersuchungen über die Herstellung einiger Katalysatoren mit industrieller Anwendung bei der Synthese des Maleinsäurehydrids durch ktalytische Luftoxydation des Benzols in der Dampfphase**

In einer Versuchsanlage wurde die katalytische Wirkung einiger Katalysatoren auf $V_2O_5 \cdot MoO_3$—Basis bestimmt, die mit Ag_2O, ZnO und Cu_2O aktiviert wurden.

Optimalergebnisse wurden auf dem Katalysator V_2O_5-MoO_3 + Ag_2O erzielt mit dem ein spezifischer Verbrauch von 1,25 kg Benzol je kg Maleinsäurehydrid verzeichnet wurde.

Dieser Katalysator kann in den Anlagen für industrielle Gewinnung des Maleinsäurehydrits verwendt werden.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 105
D.K. 542.973:547.462.3-312

Fr. Gothard, A. Halanay und V. M. Popov: **Untersuchung der Stabilisation des Trennungsprozesses in einer Rektifiziersäule mit Böden**

Von einem vereinfachten mathematischen Model einer Rektifiziersäule mit Böden ausgehend, werden die Stabilisationsbedingungen des Systems untersucht. Auf Grund der Liapunov-Theorie wird eine Relation für die Höchstdauer der Stabilisation im Verhältnis zu den Arbeitsbedingungen abgeleitet, wobei gleichzeitig hervorgeht, dass die Stabilisierung des Systems ohne Oszillationen vorsichgeht, ein Umstand, der auch von der Erfahrung bestätigt wird.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 108
D.K. 66.048.37

B. Botu: **Gegenwartsprobleme in bezug auf die Abwasserreinigung in der chemischen Industrie Rumäniens**

Die chemische Industrie nimmt einen immer bedeuteren Anteil an der wirtschaftlichen und sozialen Entwicklung unseres Landes und trägt zur weiteren Hebung des Lebensniveaus der Werktätigen bei. Gleichlaufend damit kann die chemische Industrie jedoch auch Unzulänglichkeiten mitsichbringen, darunter die Verunreinigung des Grund- und Oberflächenwassers, wenn nicht vorausgehend alle entsprechenden Massnahmen getroffen werden.

Der Verfasser behandelt einige aktuelle Probleme im Zusammenhang mit der Abwasserbeseitigung aus den Einheiten der chemischen Industrie und führt die Massnahmen an, die für die Verminderung der Gefahr einer Wasserverunreinigung ergriffen werden müssen.

Der Aufsatz wendet sich an die Spezialisten, die in der Chemie, Entwicklung, Ausfertigung und dem Betrieb der chemischen Anlagen arbeiten.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 112
D.K. 628.543:66 (498)

SOMMAIRE

E. POPA, I. ADUMITRĂCESEI, MARIA PONTA et V. RĂUȚ

Quelques aspects du développement de l'industrie chimique dans les principaux pays capitalistes 65

I. MOLDOVAN et MARINELA MAN,

L'acide superphosphorique, un important produit intermédiaire dans l'industrie des engrais fortement concentrés. Partie I 71

A. BĂRBAT, D. ȘANDRU et V. DUMA,

La synthèse et la purification du 1,3 dioxalanes 78

D. GRIGORIU et M. BOGDAN,

L'influence des différentes variables sur le processus de séparation par le bioxyde de soufre et l'heptane, de quelques mélanges d'individus chimiques de la série des alkylnaphtalènes et des alkylbenzènes 82

T. D. IONESCU et GH. TUDORACHE,:

Echangeurs inorganiques d'ions synthétiques 90

S. ȘONTEA et V. CONSTANTIN,

L'analyse spectrale des bronzes d'aluminium et d'étain 94

ȘT. TEODORESCU,

Sur quelques aspects spéciaux du calcus de résistance des échangeurs tubulairel de chaleur travaillant dans le domaine des températures élevées 97

V. IONIȚĂ, GR. POP et R. BOIERU:

Recherchers sur l'obtention catalyseurs à la synthèse de l'anhydride maléique réalisée par l'oxidation à l'air du benzène 105

FR. GOTHARD, A. HALANAY et V. M. POPOV,

L'étude de la stabilisation du processus de séparation dans les colonnes de rectification à plateaux 108

B. BOTU,

Problèmes actuels concernant l'évacuation des eaux usées dans l'industrie chimique de Roumanie 112

S. V. NISTOR,

L'étude des zéolithes par magnetique résonance 117

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. VODNAR, J. KULCSAR, E. TOTH et C. PLEȘA,

La décomposition de l'hydroperoxyde de cumen sur échangeurs d'ions. I. Résultats obtenus par l'utilisation de l'échangeur de cations indigènes « Vionit CS-2».. 120

C. BEȘCHEA et R. POPESCU,

L'analyse par chromatographie de répartition gaz-liquide des systèmes n-heptane diisopropylbenzènes, α-méthylnaphtaline et n-hexadécanedi-isopropylbenzènes α-méthylnaphtaline 121

I. Moldovan et Marinela Man : **L'acide superphosphorique, un important produit intermédiaire dans l'industrie des engrais fortement concentrés. Partie I.**

On présente les propriétés physiques et la composition chimique de l'acide superphosphorique, obtenu soit par voie thermique, soit par voie humide ainsi que leur interdépendance. De même on présente en détail l'influence de la qualité de l'acide orthophosphorique initial spécialement sur le degré de conversion, facteur déterminant en ce qui concerne la capacité de séquestration des impuretés. On discute aussi le problème de la corrosion, condition essentielle dans la réalisation économique des divers procédés.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 71
C. D. 661.634.2:631.855

D. Grigoriu, et M. Bogdan: **L'influence des différentes variables sur le processus de séparation par le bioxyde de soufre et l'heptane, des quelques mélanges d'individus chimiques de la série des alkylnaphtalènes et des alkylbenzènes**

Cet ouvrage présente les données obtenues par les auteurs sur la séparation de quelques individus chimiques de la série des alkylbenzènes par le bioxyde de soufre et l'n-heptane. On analyse l'influence de la ration de solvant principal (bioxyde de soufre) et de solvant secondaire (heptane), de la température d'extraction, du nombre d'atomes de charbon des chaînes des hydrocarbures alkylaromatiques et de la concentration des alkylnaphtalènes sur la qualité et la quantite des produits.
Les données obtenues offrent la possibilité de choisir les conditions optima d'extraction, en fonction du but poursuivi.dans le processus industriel et des considérations techniques et économiques.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 82
C. D. 66.066:547.535

V. Ioniță, Gr. Pop et R. Boieru : **Recherches sur l'obtention catalyseurs à la synthèse de l'anhydride maléique réalisée par l'oxidation à l'air du benzène.**

On a déterminé dans une installation pilote, l'activité catalytique de trois types de catalyseurs, à base de $V_2O_5 \cdot MoO_3$, activés à l'aide d'Ag_2O, de ZnO et de Cu_2O.
Des résultats optimums ont été obtenus avec le catalyseur $V_2O_5.MoO_3 + Ag_2O$, qui a permis d'obtenir une consommation spécifique de 1,25 kg benzène/kg d'anhydride maléique.
Ce catalyseur peut être utilisé dans l'installation industrielle d'anhydride maléique.

Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 105
C. D. 542.973:547.462.3-312

Fr. Gothard, A. Halanay et, V. M. Popov: **L'étude de la stabilisation du processus de séparation dans les colonnes de rectification à plateaux.**

Les auteurs étudient, à partir d'un modèle mathématique simplifié d'une colonne de rectification à plateaux, les conditions de stabilisation du système. En faisant appel à la théorie de Liapunov, on déduit une relation pour le temps de stabilisation maximum en fonction des conditions de travail. Il en résulte en même temps que la stabilisation du système sa fait sans oscillations, ce qui s'accorde avec l'expérience.

Rev. Chim. **19**, nr. 2. 1968, p. 108
C. D. 66.048.37

B. Botu: **Problèmes actuels concernant l'évacuation des eaux usées dans l'industrie chimique de Roumanie.**

L'industrie chimique prend une part de plus en plus large au développement économique et social de notre pays en contribuant à rélévation du niveau de vie et à l'accroissement du bien l'être des travailleurs. Mais en même temps, le développement de l'industrie chimique peut être la cause de certains préjudices pour la société, et entre autres, la pollution des eaux souterraines et de surface, si l'on ne prend pas au préalable des mesures adéquates.
L'article présente quelques problèmes actuels concernant l'évacuation des eaux usées des installations de l'industrie chimique, en indiquant les mesures à prendre pour la diminution du risque de pollution des eaux. L'article s'adresse aux spécialistes travaillant dans le domaine de la chimie à l'établissement des projets, à l'exécution ou en exploitation.

Rev.Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 112
C. D. 628.543:66(498)

E. Popa, I. Adumitrăcesei, M. Ponta şi V. Răuţ

Cîteva aspecte ale dezvoltării industriei chimice în principalele ţări capitaliste

După al doilea război mondial, industria chimică ocupă un loc tot mai însemnat în economia ţărilor capitaliste dezvoltate. Evoluţia industriei chimice în aceste ţări are loc în condiţiile revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane, care a consacrat un mare rol chimiei în restructurarea bazei de materii prime şi materiale pentru numeroase ramuri ale economiei.

Dezvoltarea industriei chimice moderne prezintă numeroase aspecte ştiinţifice, tehnice, economice şi sociale. În acest articol, se urmăreşte să se contureze unele aspecte pe care le prezintă industria chimică în principalele ţări capitaliste dezvoltate, după al doilea război mondial.

I. Dinamica industriei chimice în unele ţări capitaliste dezvoltate

În perioada postbelică, industria chimică a devenit una dintre ramurile cele mai dinamice ale economiei ţărilor capitaliste dezvoltate. Ritmul de dezvoltare a acestei ramuri a depăşit simţitor ritmul de dezvoltare a industriei în ansamblu. În principalele ţări capitaliste, în perioada 1951—1963, ritmul mediu anual de creştere a producţiei s-a prezentat astfel [24], %:

Ţara	Total industrie	Industria chimică	Coeficient de devansare a întregii industriei de către industria chimică
Anglia	2,8	5,8	2,07
R. F. a Germaniei	8,5	12,0	1,41
Italia	9,1	14,2	1,56
S.U.A.	4,0	6,7	1,67

Ritmul de dezvoltare a industriei chimice în principalele ţări capitaliste devansează nu numai ritmul întregii industrii, ci şi ritmul industriei prelucrătoare. În anul 1964, faţă de 1958 = 100, această situaţie se prezenta astfel [1], %:

Ţara	Industria prelucrătoare	Industria chimică	Coeficient de devansare a industriei prelucrătoare de către industria chimică
Anglia	131	166	1,27
Franţa	141	176	1,25
R. F. a Germaniei	155	182	1,17
Italia	178	227	1,27
S.U.A.	146	166	1,14

Dezvoltarea mai rapidă a industriei chimice în principalele ţări capitaliste, comparativ cu întreaga industrie şi cu industria prelucrătoare a acestor ţări, se explică prin impulsul determinat de progresul tehnico-ştiinţific contemporan, prin eficienţa economică ridicată pe care o asigură această ramură.

În vederea dezvoltării susţinute a industriei chimice, îndeosebi a subramurilor mai noi, în ţările capitaliste dezvoltate au fost efectuate importante investiţii, atît de către diferite firme particulare, cît şi de către statele capitaliste. Intervenţia crescîndă a statului în economie a creat unele condiţii favorabile şi pentru activitatea de investiţii în industria chimică. Printre acestea se numără: sistemul amortizării accelerate a capitalului fix, investiţiile făcute de stat pentru cercetarea ştiinţifică, acordarea de înlesniri fiscale pentru introducerea noutăţilor tehnice, comenzile făcute de stat (mai ales în scopuri militare).

Evoluţia investiţiilor efectuate în industria chimică a principalelor ţări capitaliste se prezintă astfel [24], %:

Ţara	Anii		Dinamica investiţiilor (primul an = 100)		Ponderea industriei chimice în totalul investiţiilor industriale	
	I	II	total industrie	industria chimică	an I	an II
Anglia	1955	1963	156	168	8,8	9,5
Franţa	1958	1961	127	146	8,5	9,9
R. F. a Germaniei	1950	1962	442	570	8,7	11,2
Japonia	1960	1963	141	210	10,4	15,6
S.U.A.*	1950	1962	192	206	7,6	8,4

* Numai investiţii particulare.

Se observă că investiţiile efectuate în industria chimică au înregistrat o dinamică mai înaltă decît totalul investiţiilor industriale. Ca urmare, a crescut ponderea industriei chimice în investiţiile făcute în întreaga industrie.

Paralel cu creşterea volumului de investiţii în ţările capitaliste dezvoltate, în perioada postbelică a sporit şi eficienţa folosirii lor. Aceasta se reflectă în creşterea ponderii maşinilor şi utilajelor şi reducerea corespunzătoare a ponderii construcţiilor şi amenajărilor în totalul investiţiilor efectuate. Introducerea de maşini şi instalaţii moderne, automatizate, montarea unor instalaţii în aer liber, folosirea mai deplină a suprafeţelor construite au exercitat o mare influenţă în această direcţie. În acest sens sînt semnificative datele calculate cu privire la structura investiţiilor în industria chimică a S.U.A. [7, 8], %:

	1947	1960
construcţii, amenajări	34,4	22,5
maşini şi utilaje	65,6	77,5

Totodată, eficienţa investiţiilor din industria chimică a sporit prin orientarea lor într-o măsură tot mai mare spre subramurile noi. Astfel, în perioada 1947—1960, în S.U.A., ponderea investiţiilor pentru subramura polimerilor a crescut de la 17,3 la 22,7% din totalul investiţiilor destinate industriei chimice, în timp ce ponderea investiţiilor pentru subramura lacuri şi vopsele a scăzut de 4,5 la 2,1% [7, 8].

Investiţiile efectuate au dus la creşterea capacităţii de producţie din industria chimică a ţărilor capitaliste dezvoltate. În S.U.A., în perioada 1948—1962, capitalul fix din industria chimică (după valoarea iniţială) a sporit de 4,8 ori, în timp ce capitalul fix al întregii industrii prelucrătoare s-a mărit de 3,9 ori. Aceasta a dus la creşterea ponderii capitalului fix din industria chimică de la 10 la 12,3% din totalul capitalului fix al industriei prelucrătoare. În R. F. a Germaniei, în perioada 1951—1961, capitalul fix din industria chimică a sporit de 2,1 ori, reprezentînd, în 1961, 11,6% din capitalul fix al întregii industrii [9, 10, 24].

Dezvoltarea industriei chimice în principalele ţări capitaliste s-a realizat şi pe baza folosirii unui număr mai mare de salariaţi.

Dinamica celor ocupaţi în această ramură se prezintă astfel, [7, 8, 11, 12, 13, 14, 15]:

Ţara	Perioada	Dinamica (primul an = 100)
Anglia	1950—1958	140,3
Franţa	1958—1962	107,0
R. F. a Germaniei	1950—1963	171,1
Italia	1958—1962	112,6
Japonia	1951—1960	125,0
S.U.A.	1950—1962	113,3

Comparativ cu producţia şi capitalul fix, numărul salariaţilor din industria chimică a acestor ţări a crescut mult mai încet, aceasta explicîndu-se mai ales prin creşterea gradului de automatizare a proceselor de producţie, prin perfecţionarea procedeelor tehnologice, prin ridicarea nivelului de calificare a lucrărilor.

Creşterea producţiei în industria chimică din ţările capitaliste dezvoltate s-a realizat, în cea mai mare parte, prin creşterea productivităţii muncii. În această ramură, dinamica productivităţii muncii este superioară celei realizate pe întreaga industrie şi pe industria prelucrătoare, ceea ce rezultă şi din următoarele date [11, 14, 24], %:

Ţara	Perioada	Nivelul W pe salariat (primul an = 100)		
		în întreaga industrie	în industria prelucrătoare	în industria chimică
Anglia	1950—1958	...	156,4	182,3
R. F. a Germaniei	1951—1963	178	174	237
S.U.A.	1951—1963	151,5	147,1	198,1

Se observă că, în toate cele trei ţări, creşterea productivităţii muncii în industria chimică a depăşit cu mult dinamica numărului de salariaţi ocupaţi în această ramură. Nivelul productivităţii muncii în industria chimică diferă însă mult de la o ţară la alta. Astfel, pentru a obţine o producţie chimică egală cu cea a unui muncitor american, se apreciază că în Anglia sînt necesari 3,4 muncitori, în Franţa 3, în R. F. a Germaniei 2,6, iar în Italia — 2, 5 [29].

Dezvoltarea mai rapidă a industriei chimice comparativ cu întreaga industrie, cu industria prelucrătoare, a dus la modificarea locului acestei ramuri în economia principalelor ţări capitaliste. Evoluţia ponderii industriei chimice în producţia industrială totală a unor ţări s-a prezentat astfel [26], %:

Ţara	Anii		Ponderea industriei chimice în producţia industrială totală	
	I	II	an I	an II
Anglia	1935	1963	5,8	9,1
Franţa	1938	1963	8,0	11,4
R.F. a Germaniei	1936	1963	9,3	11,5
Italia	1948	1963	9,7	19,2
Japonia	1938	1963	7,5	8,9
S.U.A.	1948	1963	4,9	9,0

În aceste ţări, industria chimică a devenit una din principalele ramuri ale industriei grele, alături de industria constructoare de maşini, industria electroenergetică. Dacă înaintea celui de-al doilea război mondial sau imediat după acesta, industria chimică ocupa, în privinţa ponderii în producţia industrială, în Anglia locul 6, în Franţa locul 4, în R. F. a Germaniei locul 3, în Italia locul 4, în Japonia locul 5, în S.U.A. locul 7, în anul 1963, această ramură a trecut pe locul 3 în Anglia, 3 în Franţa, 3 în R. F. a Germaniei (nu s-a schimbat), 2 în Italia, 4 în Japonia, 3 în S.U.A.

Deşi industria chimică a principalelor ţări capitaliste a cunoscut o creştere susţinută în întreaga perioadă postbelică, totuşi ritmurile medii anuale de dezvoltare a acestei ramuri au variat mult de la o ţară la alta, iar în cadrul fiecărei ţări, de la o perioadă la alta, ceea ce rezultă din datele de mai jos [27], %:

Ţara	1948—1953	1953—1957	1957—1962
Anglia	5,7	6,4	5,5
Franţa	6,1	12,5	9,7
R.F. a Germaniei	21,2	11,6	11,2
Italia	17,5	12,3	16,5
Japonia	29,5	17,1	13,7
S.U.A.	9,5	6,1	

Aceste fluctuaţii în dezvoltarea industriei chimice a principalelor ţări capitaliste evidenţiază modificările survenite în posibilităţile de producţie şi desfacere ale ţărilor respective.

II. Schimbări în structura industriei chimice a principalelor ţări capitaliste

Industria chimică modernă se caracterizează nu numai printr-o dinamică înaltă a producţiei, ci şi prin importante schimbări de structură. Aceste schimbări au fost determinate de mai multe cauze, dintre care se relevă a fi mai importante: aplicarea noilor descoperiri ale ştiinţei (îndeosebi în domeniul macromoleculelor) şi a noilor procedee tehnologice; folosirea pe scară tot mai largă a produselor petroliere şi a gazelor naturale ca materii prime; creşterea gradului de concentrare a producţiei.

În general, dezvoltării în ritm înalt a industriei chimice în perioada postbelică îi corespunde o creştere mai rapidă a subramurilor noi ale acestei industrii şi o creştere mai puţin rapidă a subramurilor vechi. În perioada 1951—1964, faţă de 1950 = 100, dinamica producţiei unor produse chimice principale s-a prezentat astfel [4, 24], %:

Ţara	Acid sulfuric	Sodă calcinată	Materiale plastice şi răşini sintetice *	Fibre sintetice	Hîrtie
Anglia	174	120*	4,2 ori	28,7 ori	166
Franţa	222	142	13,4 ori	54,4 ori	254
R. F. a Germaniei	249	154	14,6 ori	155,4 ori	267
Italia	225	177	23,0 ori	167,0 ori	366
Japonia	265	443	47,4 ori	684,4 ori	360
S.U.A.	176	124	3,5 ori	11,4 ori	162

* Perioada 1951—1962.

Ceea ce caracterizează, în primul rînd, modificarea structurii pe subramuri a industriei chimice din principalele ţări capitaliste, este creşterea deosebit de rapidă a producţiei de produse petrochimice. Ca urmare, în cadrul producţiei chimice organice, produsele obţinute pe cale petrochimică reprezintă peste 1/2 în Anglia şi peste 3/4 în S.U.A. [1].

În ţările capitaliste dezvoltate, producţia de îngrăşăminte minerale cunoaşte o creştere însemnată în legătură cu practicarea unei agriculturi tot mai intensive. Dinamica producţiei de îngrăşăminte minerale în principalele ţări capitaliste se prezintă în felul următor (în mii t) [16, 17]:

Ţara	1954/1955	1962/1963	1962/1963, faţă de 1954/1955 %
Anglia	610,3	919,4	151
Franţa	2 096,2	3 256,6	155
R. F. a Germaniei	2 902,5	3 848,3	132
Italia	757,9	1 262,9	167
Japonia	946,5	1 582,1*	167
S.U.A.	5 703,9	8 680,0	152

* În anul 1961/1962.

Deşi producţia de îngrăşăminte cunoaşte o creştere însemnată, mai ales în ultima vreme, necesităţile determinate de

intensificare continuă a producției agricole nu sînt însă satisfăcute. În unele țări capitaliste cu agricultură avansată, consumul de îngrășăminte pe ha teren arabil, în ultimii ani, era următorul (în kg substanță activă): Canada — aproape 10, S.U.A. — 40, Italia — 55, Elveția — 83, Franța — 108, R. F. a Germaniei — 268, Belgia — 372, Olanda — 457 [25]. Desigur, acest indicator depinde de condițiile pedoclimatice ale fiecărei țări.

Concomitent cu mărirea producției de îngrășăminte minerale, s-au produs schimbări și în structura acestora. În principalele țări capitaliste, acest proces a evoluat astfel [16, 17], %:

Țara	Îngrășăminte azotoase		Îngrășăminte fosfatice		Îngrășăminte potasice	
	1954/1955	1962/1963	1954/1955	1962/1963	1954/1955	1962/1963
Total țări capitaliste	29,8*	40,4	45,1*	35,0	25,1*	24,6
Anglia	49,6	55,8	50,4	44,2	...	...
Franța	17,1	23,1	28,5	25,2	54,4	51,7
R. F. a Germaniei	25,6	31,1	17,9	20,7	56,5	48,2
Italia	41,2	57,2	58,4	33,7	0,4	9,1
Japonia	66,8	68,8**	33,2	31,2**	...	...
S.U.A.	31,7	39,4	39,3	33,6	29,0	27,0

* Anul 1949/1950. ** Anul 1961/1962

Se observă o tendință de creștere însemnată a ponderii îngrășămintelor azotoase, descreșterea accentuată a ponderii îngrășămintelor fosfatice și mai puțin a celor potasice. În cadrul îngrășămintelor azotoase, deosebit de rapid crește, în ultimii ani, producția de uree.

În principalele țări capitaliste, producția de materiale plastice înregistrează una din dinamicile cele mai înalte în cadrul industriei chimice. Datorită multiplelor calități și posibilități de folosire, datorită prețului de cost scăzut, materialele plastice concurează cu succes numeroase metale și materiale de construcții. Ca urmare, producția de materiale plastice devansează tot mai mult creșterea producției de metale feroase și neferoase. Astfel, în perioada 1951—1963, în unele țări capitaliste, producția de materiale plastice a sporit de 6 ori, în timp ce producția de oțel a crescut de 1,7 ori, de aluminiu de 3,3 ori, de zinc de 1,5 ori, de cupru de 1,7 ori, de plumb de 1,1 ori [24].

Paralel cu creșterea producției de materiale plastice, s-a diversificat sortimentul acestora și s-a îmbunătățit structura lor, prin creșterea mai rapidă a produselor de polimerizare. Pe ansamblul țărilor capitaliste, ponderea unor sortimente principale de materiale plastice a evoluat astfel [24]:

Produsul	1950		1962	
	mii, t	%	mii, t	%
Total materiale plastice și rășini sintetice	1 500	100	8 200	100
Policlorură de vinil	200	13	1 750	21
Polistiren și copolimeri ai stirenului	180	12	1 000	12
Polietilenă	30	2	1 700	21

Din datele prezentate se remarcă creșterea deosebit de rapidă a producției de polietilenă — un sortiment mai nou de materiale plastice. Numai în anii 1961—1964 producția de polietilenă a sporit în Anglia de 1,74 ori, în Franța de 2,28 ori, în R. F. a Germaniei de 3,10 ori, în Italia de 3,53 ori, în Japonia de 7,32 ori, în S.U.A. de 1,95 ori, [25].

În concordanță cu necesitățile creșterii și diversificării bazei de materii prime a industriei textile, în principalele țări capitaliste, producția de fibre chimice a cunoscut o creștere însemnată. Față de 1950 = 100, în anul 1963, nivelul producției în această subramură era: în Anglia 190, în Franța 268, în R. F. a Germaniei 232, în Italia 269, în Japonia 605, în S.U.A. 181, [24].

Principala modificare în structura producției de fibre chimice o constituie creșterea ponderii fibrelor sintetice și reducerea corespunzătoare a ponderii fibrelor artificiale. În cele mai dezvoltate țări capitaliste, această modificare se prezintă în tabela de mai jos [24] %.

Dacă în 1950, producția de fibre sintetice era abia la începuturile ei, în anul 1963, ea reprezenta în jurul unei treimi (în S.U.A. mai mult) din producția de fibre chimice a principalelor țări capitaliste.

Una din subramurile vechi ale industriei chimice este producția de celuloză și hîrtie. În principalele țări capitaliste,

Țara	Fibre artificiale		Fibre sintetice	
	1950	1963	1950	1963
Anglia	97,3	66,8	2,7	33,2
Franța	97,9	63,6	2,1	36,4
R. F. a Germaniei	99,3	71,7	0,7	26,9
Italia	96,9	66,8	3,1	33,2
Japonia	99,5	65,6	0,5	34,4
S.U.A.	91,1	53,8	8,9	46,2

această subramură cunoaște o dezvoltare relativ constantă, corespunzător cu posibilitățile tehnice și de materii prime și cu necesitățile economice și social-culturale de celuloză, hîrtie, carton, fibre artificiale.

În perioada postbelică, s-au produs modificări însemnate în structura producției de celuloză și hîrtie. Între anii 1938 și 1963, în cadrul producției mondiale de semifabricate fibroase, ponderea producției de celuloză a sporit de la 58 la 72%, iar la cea a producției de pastă mecanică a scăzut de la 42 la 28%. În cadrul producției de celuloză, se manifestă tendința de creștere a ponderii celulozei sulfat, care se poate obține din esențe de lemn mai ieftine (lemn de foioase). În producția de celuloză a țărilor capitaliste, în perioada 1950—1964, ponderea celulozei sulfat a crescut de la 60,4 la 74,1%, iar cea a celulozei sulfit s-a redus de la 39,6 la 25,9%. De asemenea, la amblele tipuri de celuloză crește ponderea celulozei înălbite și scade ponderea celulozei neînălbite [3].

Peste 90% din producția mondială de celuloză este destinată pentru fabricarea de hîrtie și carton. În principalele țări capitaliste, producția de hîrtie (în mii t) a evoluat astfel [3]:

Țara	1938	1963	1963/1938, %
Producția mondială	19 920	53 720	274
Anglia	2 080	2 909	139
Franța	735	2 574	350
R. F. a Germaniei	1 145*	2 827	346
Italia	410	1 619	394
Japonia	689*	3 770	547
S.U.A.	5 694	16 973	298

* Anul 1950.

Se observă că, în afară de Anglia, celelalte țări capitaliste dezvoltate au înregistrat o dinamică a producției de hîrtie mai înaltă decît media mondială. Pentru dezvoltarea producției

de hîrtie, principalele ţări capitaliste importă mari cantităţi de celuloză din Suedia, Canada, Finlanda, Norvegia. Paralel cu creşterea producţiei de hîrtie, se manifestă tendinţa de lărgire a sortimentelor şi de îmbunătăţire a calităţii.

Datele statistice de care dispunem nu permit o analiză a evoluţiei structurii industriei chimice din principalele ţări capitaliste, pe toate subramurile acesteia. Totuşi, pentru a avea o imagine în această direcţie, se prezintă evoluţia ponderii unor subramuri în cîteva ţări, [7, 8, 18, 19, 20], %:

Subramura	Anglia *		Japonia **		S.U.A. ***	
	1958	1962	1950	1960	1954	1962
Îngrăşăminte minerale	4,2	3,8	46,3	25,3	2,8	2,4
Materiale plastice, cauciuc sintetic	7,8	9,9	3,9****	18,0****	8,1	8,8
Lacuri, vopsele	9,3	7,4	4,3	8,0	6,6*****	5,8
Săpun, detergenţi	6,4	5,3	...	...	13,8	15,7
Produse farmaceutice	10,8	11,7	...	...	14,8	16,4

* După valoarea vînzărilor; ** fără fibre chimice; *** după valoarea nou creată; **** fără cauciuc sintetic; ***** anul 1958.

Chiar şi din aceste date parţiale rezultă modificarea structurii industriei chimice în favoarea subramurilor noi.

În ţările capitaliste dezvoltate, în structura industriei chimice se produc unele modificări şi datorită procesului de concentrare a producţiei în întreprinderi tot mai mari. Creşterea capacităţilor de producţie este determinată, în special, de noile progrese în domeniul tehnicii şi tehnologiei chimice. Astfel, s-a ajuns la crearea de fabrici de îngrăşăminte minerale cu capacităţi de 300—500 mii t, de fabrici de materiale plastice cu capacităţi de 100—200 mii t.

Concentrarea producţiei în industria chimică în unităţi de mare capacitate este reflectată şi de repartizarea forţei de muncă pe grupe de întreprinderi, în funcţie de numărul de salariaţi cuprinşi [15, 21, 24]:

Ţara	Anii	Întreprinderi cu pînă la 99 salariaţi		Întreprinderi cu 100—499 salariaţi		Întreprinderi cu peste 500 salariaţi	
		ponderea întreprinderilor	ponderea salariaţilor	ponderea întreprinderilor	ponderea salariaţilor	ponderea întreprinderilor	ponderea salariaţilor
Anglia	1959	64,8	13,2	26,9	29,1	8,3	57,7
	1961	64,2	13,9	27,9	31,3	7,9	54,8
R. F. a Germaniei	1952	91,8	18,2	5,9	18,8	2,3	63,0
	1961	88,5	11,5	8,4	17,5	3,1	71,0
Japonia	1951	95,1	26,6	3,7	22,0	1,2	51,4
	1960	91,1	21,9	6,7	24,4	2,2	53,7

Aceste date ne arată o reducere a ponderii întreprinderilor chimice mici şi mijlocii şi a ponderii salariaţilor cuprinşi în aceste întreprinderi, în favoarea întreprinderilor mari şi foarte mari.

În industria chimică a principalelor ţări capitaliste, dominaţia monopolurilor este deosebit de accentuată. Astfel, în S.U.A., producţia principalelor subramuri ale industriei chimice este subordonată grupului celor şapte monopoluri uriaşe, în frunte cu « Du Pont de Nemmours. Acest gigant dispunea, în 1964, de active (mijloace materiale şi băneşti) în valoarea de 2 622 mil. dolari, folosea circa 100 mii salariaţi şi a realizat un profit net de 477 mil. dolari. Şi în celelalte ţări capitaliste dezvoltate industria chimică este dominată de monopoluri de asemenea proporţii. Printre acestea se numără: « Imperial Chemical Industries » din Anglia cu 3 264 mil. dolari active şi 160 mii salariaţi în 1964; « A. G. Bayer Ferbenindustrie» din R. F. a Germaniei cu 1 058,4 mil. mărci capital fix şi 58 500 salariaţi în 1960; « Rhône-Poulenc» din Franţa cu 663 mil. dolari active şi 100 mii salariaţi în 1964; « Edison-Montecatini» din Italia, care ocupă locul 3 sau 4 în rîndul marilor întreprinderi chimice din Europa occidentală; « Mitubisi» din Japonia cu 10 miliarde ieni capital acţionar şi 6,1 mii salariaţi [2, 5, 24].

Gradul de concentrare este deosebit de accentuat în subramurile noi ale industriei chimice. În S.U.A., 90% din capacităţile de producţie pentru materiale plastice tip nylon revin concernelor « Du pont de Nemmours» şi « Eleid Chemical». În Franţa, prin fuzionarea grupului Rhône — Poulenc cu grupul Celtex, în anul 1961, s-a asigurat primului grup locul întîi în Europa Occidentală în producţia de fibre artificiale.

Trecerea la folosirea produselor petroliere şi a gazelor naturale în industria chimică a creat noi posibilităţi pentru repartizarea teritorială a întreprinderilor din această ramură. Acesta materii prime pot fi transportate cu uşurinţă (prin conducte) în orice regiune a unei ţări, şi chiar între ţări, ceea ce permite ca amplasarea noilor întreprinderi chimice să nu fie întotdeauna condiţionate de apropierea faţă de baza de materii prime.

Orientarea spre subramurile noi ale industriei chimice şi concentrarea producţiei în mari întreprinderi permite realizarea unei productivităţi şi rentabilităţi ridicate. Modificările produse în structura industriei chimice din ţările capitaliste dezvoltate sînt sintetizate, în mare măsură, în creşterea valorii nou create pe salariat ocupat, acest indicator evoluînd astfel (în dolari) [8, 12]:

Ţara	1958	1962	1962 faţă de 1958 = 100
Anglia	4.820	5.570	115,5
Franţa	4.229	6.381	150,8
R.F. a Germaniei	5.181	7.172	138,4
Italia	5.393	7.580	140,5
S.U.A.	15.455	18.898	122,2

Datele de mai sus arată o creştere însemnată a valorii nou create pe salariat într-un interval de timp scurt (4 ani), ceea ce evidenţiază eficienţa modificărilor produse în structura industriei chimice şi a creşterii gradului de concentrare a producţiei.

III. Dezvoltarea inegală a industriei chimice în unele ţări capitaliste dezvoltate

Din aspectele prezentate în capitolele anterioare a rezultat că industria chimică a cunoscut un ritm susţinut de dezvoltare în principalele ţări capitaliste, acest ritm fiind însă diferit de la o ţară la alta.

Se remarcă: R. F. a Germaniei a avansat de pe locul 3 pe locul 2, iar Japonia de pe locul 5 pe locul 4; în acelaşi timp, Anglia a ajuns de la locul 2 la locul 3, iar Franţa de la locul 4 la 5; deşi s-au modificat simţitor şi ponderile pentru Italia şi S.U.A., locul acestor ţări a rămas neschimbat [1, 6].

Inegalitatea dezvoltării se manifestă la fel de intens nu numai pe ansamblul industriei chimice, ci şi pe subramurile acesteia. Evoluţia ponderii şi a locului ocupat de principalele ţări capitaliste în producţia mondială capitalistă a unor produse chimice este prezentată în tabela 1 [24].

Se observă că numai Italia şi S.U.A. şi-au menţinut locurile în producţia mondială capitalistă a celor patru produse chimice

Tabela 1

Ţara	Îngrăşăminte minerale				Materiale plastice, răşini sintetice				Fibre chimice				Coloranţi			
	1950		1962		1950		1962		1950		1962		1950		1962	
	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.
Total ţări capitaliste	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—
Anglia	5,7	4	3,6	6	10,5	2	8,1	4	11,2	2	8,6	4	14,8	2	10,6	3
Franţa	14,3	3	13,5	3	2,2	4	5,5	6	5,5	6	5,8	6	7,5	4	5,1	6
R. F. a Germaniei	14,7	2	15,7	2	5,6	3	15,0	2	10,9	3	10,3	3	14,7	3	16,4	2
Italia	3,8	5	4,9	5	1,5	5	6,4	5	6,9	5	7,7	5	5,6	5	7,7	5
Japonia	5,7	4	6,5	4	1,1	6	10,0	3	7,7	4	18,5	2	4,4	6	10,0	4
S.U.A.	37,0	1	33,4	1	69,5	1	44,8	1	41,7	1	31,1	1	43,7	1	30,6	1
Total cele 6 ţări	81,2	—	77,6	—	90,4	—	89,8	—	83,9	—	82,0	—	90,7	—	80,4	—

Tabela 2

Ţara	Îngrăşăminte minerale				Materiale plastice, răşini sintetice				Fibre chimice				Coloranţi			
	1950		1962		1950		1962		1950		1962		1950		1962	
	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.	pon-dere	loc.
Total ţări capitaliste	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—
Anglia	2,7	4	1,0	6	27,5	2	14,4	3	12,0	2	10,3	5	15,0	3	16,6	2
Franţa	21,7	1	13,9	3	2,4	4	5,9	5	12,0	2	8,4	6	6,6	4	4,4	5
R. F. a Germaniei	13,2	2	23,1	1	6,1	3	26,1	1	12,0	2	17,0	1	24,4	1	37,9	1
Italia	0,1	6	6,7	5	1,0	5	10,9	4	23,0	1	12,7	2	1,5	5	2,2	6
Japonia	0,3	5	6,9	4	0,1	6	5,0	6	3,5	4	12,2	3	1,1	6	4,5	4
S.U.A.	11,1	3	14,7	2	42,4	1	23,9	2	5,7	3	11,2	4	18,5	2	5,7	3
Total cele 6 ţări	49,1	—	66,3	—	79,5	—	86,2	—	68,2	—	71,8	—	67,1	—	71,3	—

Atît pe ansamblul industriei chimice, cît şi pe subramurile ei, ritmuri mai ridicate au înregistrat R. F. a Germaniei, Italia, Japonia, iar ritmuri mai puţin ridicate Anglia şi S.U.A.

Aceste deosebiri de ritm se explică prin mai multe cauze, dintre care pot fi menţionate ca principale: nivelul şi structura industriei chimice existente în fiecare ţară la sfîrşitul celui de-al doilea război mondial; intensitatea progresului tehnico-ştiinţific în perioada postbelică; sursele de materii prime şi pieţele de desfacere.

Datorită ritmurilor diferite de dezvoltare, s-a modificat ponderea principalelor ţări capitaliste în producţia mondială a industriei chimice, după cum urmează [24], %:

Ţara	Dinamica 1960/1950	1950	Ponderea 1960
Întreaga lume fără U.R.S.S.	212	100	100
Anglia	248	7,7	8,9
Franţa	275	4,9	6,5
R. F. a Germaniei	343	5,6	9,0
Italia	331	3,0	4,7
Japonia	385	4,6	8,2
S.U.A.	186	53,2	46,7
Total cele 6 ţări	226	79,0	84,0

principale luate în considerare. În celelalte ţări, la unele produse locul s-a menţinut, iar la alte produse s-a schimbat într-un sens pozitiv sau negativ.

Dezvoltarea inegală a industriei chimice în principalele ţări capitaliste este sintetizată şi în nivelul diferit al producţiei pe cap de locuitor. Dacă se consideră nivelul producţiei pe locuitor al S.U.A. în 1965 = 100, atunci nivelul corespunzător pentru celelalte ţări era următorul [28], %:

Ţara	Acid sulfuric	Îngrăşăminte minerale	Fibre chimice
S.U.A.	100	100	100
Anglia	58,8	34,6	90,9
Franţa	51,3	148,0	57,1
R. F. a Germaniei	56,8	138,9	98,7
Italia	49,8	51,0	74,0
Japonia	49,7	36,6	114,2

În majoritatea cazurilor, rezultă, existenţa unor mari diferenţe între producţia pe locuitor la cele trei produse chimice principale în Statele Unite şi în celelalte ţări imperialiste. Numai două ţări (Franţa şi R. F. a Germaniei) întrec S.U.A. la producţia de îngrăşăminte minerale pe locuitor şi o singură ţară (Japonia) la producţia de fibre chimice pe locuitor.

Dezvoltarea inegală a industriei chimice în principalele ţări capitaliste este reflectată şi prin volumul desfacerilor de produse chimice atît pe piaţa internă, cît şi pe piaţa externă. Volumul vînzărilor acestor produse în ţările capitaliste dezvoltate, a evoluat astfel (mil. dolari), [30]:

Ţara	1955	1964	1964/1955 %
S.U.A.	20,8	37,6	161
Ţările Pieţii comune	7,5	18,8	250
Ţările zonei liberului schimb	4,2	8,1	192
Japonia	1,5	5,2	380

Se observă că dinamica comerţului cu produse chimice urmează, în general, dinamica cunoscută de industria chimică în ţările capitaliste dezvoltate.

Poziţia ţărilor capitaliste dezvoltate se modifică mereu atît în privinţa exportului total de produse chimice, cît şi în privinţa exportului principalelor produse. Ponderea şi locul celor mai dezvoltate ţări capitaliste în exportul unor produse chimice în anii 1950 şi 1962 sînt prezentate în tabela 2 [24].

Deşi în privinţa producţiei celor 4 grupe de produse chimice analizate, pe primul loc se situează S.U.A., în ceea ce priveşte exportul, acest loc este deţinut de R.F a Germaniei iar la celelalte ţări există neconcordanţă între locul ocupat în producţie şi cel ocupat în exportul acestor produse chimice.

Inegalitatea dezvoltării producţiei şi a comerţului extern de produse chimice este sintetizată de nivelul inegal al consumului pe locuitor la aceste produse. În acest sens, este semnificativ consumul de hîrtie şi carton pe locuitor în principalele ţări capitaliste [3] (în kg):

Ţara	1956	1963	1963/1956 %	Nivelul faţă de SUA = 100 în 1963
Media mondială	22,8	27,6	121	13,3
Anglia	81,5	110,0	134	53,0
Franţa	48,0	68,1	141	32,8
R.F. a Germaniei	57,9	86,9	150	41,8
Italia	19,4	43,4	226	20,9
Japonia	27,2	58,2	214	28,0
S.U.A.	195,6	207,5	105	100,0

Se remarcă faptul că aceste ţări au consumuri de hîrtie şi carton pe locuitor cu mult mai mari decît media mondială şi că, în perioada 1956—1963, au continuat să înregistreze creşteri mai însemnate decît dinamica mondială (în afară de S.U.A.). Deşi a crescut mai repede decît în S.U.A., consumul de hîrtie şi carton pe locuitor în celelelte ţări capitaliste este cu mult mai scăzut. În 1963, el era mai mic cu: 47% în Anglia, 67,2% în Franţa, 58,2% în R. F. a Germaniei, 79,1% în Italia, 72% în Japonia. Aceste date reflectă existenţa unor mari deosebiri în privinţa consumului de produse chimice pe locuitor chiar între ţările capitaliste dezvoltate.

Un rol important în reîmpărţirea pieţei externe şi a surselor de materii prime pentru industria chimică între principalele ţări capitaliste revine exportului de capital. Această cale este folosită într-o măsură crescîndă de monopolurile americane. Numai în anii 1959—1962, investiţiile efectuate de S.U.A. în străintătate au reprezentat 14,9% din totalul investiţiilor destinate industriei chimice, în timp ce ponderea investiţiilor externe în investiţiile făcute în întreaga industrie prelucrătoare a fost de 10% [24].

O mare parte din investiţiile externe americane s-au îndreptat spre industria chimică din Europa Occidentală. În anul 1966, aceste investiţii în ţările Pieţei comune s-au ridicat la 675 mil. dolari [2]. Ca urmare, s-a ajuns ca o parte însemnată a industriei chimice vest-europene să fie controlată de capitalul american. Este semnificativ în acest sens faptul că, încă în 1963, în industria chimică a Franţei acţionau 144 filiale ale unor firme americane [22].

* * *

Din aspectele prezentate în acest articol rezultă că, în perioada postbelică, în principalele ţări capitaliste, industria chimică s-a dezvoltat puternic, devenind o ramură conducătoare în economia ţărilor respective. Evoluţia industriei chimice din aceste ţări pune în evidenţă unele elemente general valabile pentru dezvoltarea actuală a acestei ramuri — dinamică înaltă, orientarea spre noi subramuri, restructurarea bazei de materii prime, intensificarea concentrării producţiei. Totodată, dezvoltarea industriei chimice în principalele ţări capitaliste reprezintă un proces ce se desfăşoară inegal de la o ţară la alta, iar în cadrul fiecărei ţări — de la o perioadă la alta.

Bibliografie

1. Lemnij, I. Schimbări structurale în industria principalelor ţări capitaliste dezvoltate. În: Probleme economice, nr. 1, 1966.
2. Phoebus, E. Restructurări în lumea giganţilor. În: Lupta de clasă nr. 10, 1966.
3. Banciu, A. S. Celuloză şi hîrtie pe plan mondial. Evoluţie şi tendinţe. În: Celuloză şi hîrtie, nr. 1, 1966.
4. * * * Anuarul statistic al Republicii Socialiste România, 1966.
5. * * * Economia ţărilor capitaliste la mijlocul deceniului al 7-lea. În: Probleme ale păcii şi socialismului nr. 11—12, 1965.
6. Urban, L. Schimbări în structura economică a capitalismului postbelic. În: Probleme ale păcii şi socialismului, nr. 11—12, 1965.
7. * * * Annual Survey of Manufactures, 1950—1963, Washington.
8. * * * Census of Manufactures 1947, 1954, 1958, Washington.
9. * * * Chemical and Rubber Industry Report. Washington, 1959, 1963.
10. * * * Quarterly Financial Report for Manufacturing corporations Federal Trade Commission. Washignton, 1947, 1954, 1963.
11. * * * Report on the Census of Production for 1951, 1954, 1958, London 1954, 1956, 1960.
12. * * * The Chemical Industry în Europe. O.E.C.D., Paris 1959—1963.
13. * * * Die Industrie der Bundesrepublik Deutschland. Wiesbaden, 1955—1964.
14. * * * Statistiches Jahrbuch für die Bundesrepublick Deutschland. Wiesbaden, 1956—1963.
15. * * * Japon statistical Jearbook, Tokio, 1959—1962.
16. * * * An Annual Review of World Production and consumption of Fertilizers, 1959—1963, F. A. O, Rome.
17. * * * Production Jearbook. F A O, Rome, 1959—1964.
18. * * * Chemical Age. London, 1960—1963.
19. * * * Chemical and Engineering. News Washington, 1960—1961.
20. * * * Statistics of Chemical Industry în Japon, Tokio. 1960, 1963.
21. * * * Annual Abstracts of Statistics. London, 1958—1963.
22. Claude, H. Les groupes monopolistes de l'industrie chimique française et l'integration europeenne. Economie et Politique, Paris, 1964.
23. Winnacker, K. Tendinţe de dezvoltare a industriei chimice. În: Rev. chim. nr. 7, 1965.
24. * * * Economica himicescoi promîlennosti capitalisticeschih stran, Moscva, 1965.
25. Nekrasov, N. N. Economica himicescoi promişlennosti, Moscva, 1966.
26. * * * Mir capitalizma, Moscva, 1965.
27. Nikitin, S. M., Structurniie izmenenia v capitalisticescoi economiche, Moscva, 1965.
28. * * * Perspectivi rezvitia economiki. SŞA. În: Mirovaia economica i mejdunarodniie otnoşenia, nr. 6, 1967.
29. * * * Economicescaia informaţia. În: Mirovaia economica i nejdunarodniie otnoşenia nr. 1, 1967.
30. * * * În: Chem. Eng. Progress, 63, nr. 1, ian. 1967.

I. Moldovan şi Marinela Man

ACIDUL SUPERFOSFORIC — UN INTERMEDIAR IMPORTANT ÎN INDUSTRIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR FOARTE CONCENTRATE

I. Caracteristici fizico-chimice

Tendinţa generală mondială spre folosirea de îngrăşăminte complexe şi foatre concentrate este îndisolubil legată de necesităţile industriei de a reduce la minumum cheltuelile de manipulare, depozitare, transport şi utilizare.

Pe această linie, acidul zis „superfosforic" este astăzi un produs de actualitate, constituind intermediarul de bază în industria îngrăşămintelor concentrate şi foarte concentrate.

Datorită avantajelor demonstrate pe care le prezintă, precum şi extinderii utilizării lui şi în alte domenii, o serie din ce în ce mai mare de întreprinderi din diverse ţări se interesează de realizarea industrială a acestui produs, cunoscut sub diverse nume comerciale, ca, de exemplu: acid superfosforic, acid fosforic concentrat, acid polifosforic, anhidridă fosforică lichidă (ALP), acid astrofosforic, fosfoleum.

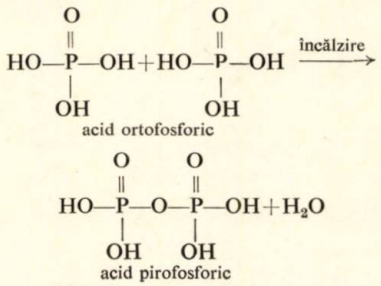
Deşi termenul de acid superfosforic este cel mai vechi şi cel mai frecvent, fiind dat prin analogie cu superfosfatul, cu care nu are contigenţă nici din punct de vedere chimic şi nici tehnologic, denumirea de acid polifosforic este cea mai potrivită, ea reflectînd compoziţia chimică a produsului.

1. Proprietăţi fizico-chimice

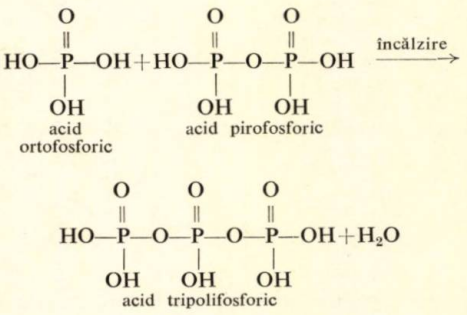
a. *Compoziţia chimică*

Acidul superfosforic este un acid fosforic de concentraţie foarte mare, constînd dintr-un amestec de acid ortofosforic, pirofosforic şi diverşi acizi polifosforici liniari.

Concentrarea acidului ortofosforic la starea anhidră, respectiv eliminarea aproape completă a apei libere are loc concomitent cu deshidratarea moleculară a acestuia, înainte de a se ajunge la concentraţia de 72% P_2O_5. Acidul pirofosforic se formează astfel deja la un conţinut de 69% P_2O_5 şi, dacă se continuă deshidratarea prin încălzire, acesta trece la rîndul său în acizi tri-, tetra-, penta-, polifosforici liniari, conform următoarelor reacţii:

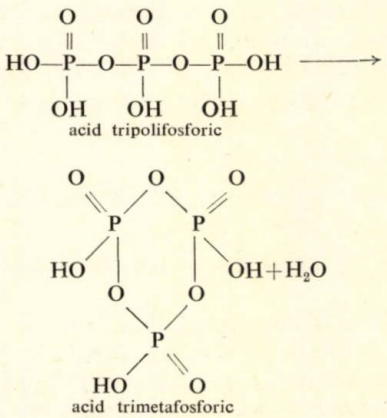


(1)



(2)

La un conţinut foarte ridicat în P_2O_5, acizii polifosforici liniari se deshidratează mai departe, trecînd sub formă de acizi metafosforici ciclici conform reacţiei (3):



(3)

Pentru fiecare concentraţie în P_2O_5 a acidului corespunde la echilibru o anumită cantitate de apă şi anumiţi acizi polifosforici (fig. 1).

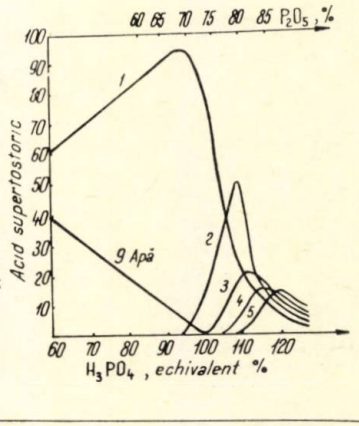


Fig. 1. Diagrama de echilibru a compoziţiei acidului fosforic în funcţie de conţinutul de P_2O_5:
1 — orto; *2* — piro; *3* — tri; *4* — tetra; *5* — penta; *9* — apă.

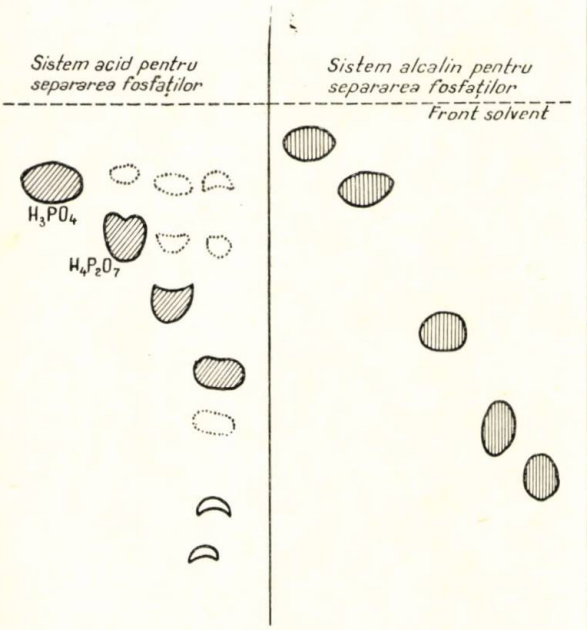


Fig. 2. Cromatograma acidului superfosforic pe cale umedă.

În figura 2 se prezintă cromatograma acidului superfosforic de cale umedă, prin care se pune în evidență existența acizilor polifosforici liniari cu catenă lungă, cît și a celor metafosforici ciclici.

Concentrarea acidului superfosforic este limitată de mai mulți factori, dintre care cei mai importanți sînt:

— creșterea viscozității;

— creșterea temperaturii la care are loc evaporarea apei;

— creșterea punctului de topire cu apariția cristalizării.

În cazul acidului superfosforic obținut prin concentrarea avansată a acidului ortofosforic de cale umedă, deshidratarea moleculară însoțită de polimerizare are loc la un conținut mai scăzut de P_2O_5 decît pentru acidul termic. În consecință, pentru același conținut de P_2O_5 proporția de acizi polifosforici este mai mare în acidul de cale umedă datorită prezenței impurităților, care reduc apa liberă și moleculară.

În figura 3 se redă proporția de acizi polifosforici în funcție de P_2O_5 total, pentru diverse tipuri de acizi de cale umedă.

În ultimul timp, termenul procente de acid „neortofosforic" este din ce în ce mai mult înlocuit cu termenul „grad de conversie" (R) și reprezintă raportul între P_2O_5 sub formă polifosforică și P_2O_5 total. Acest factor, așa cum se va arăta mai departe, influențează simțitor anumite proprietăți fizice ale acidului, cum ar fi: viscozitatea, temperatura de solidificare, capacitatea de sechestrare.

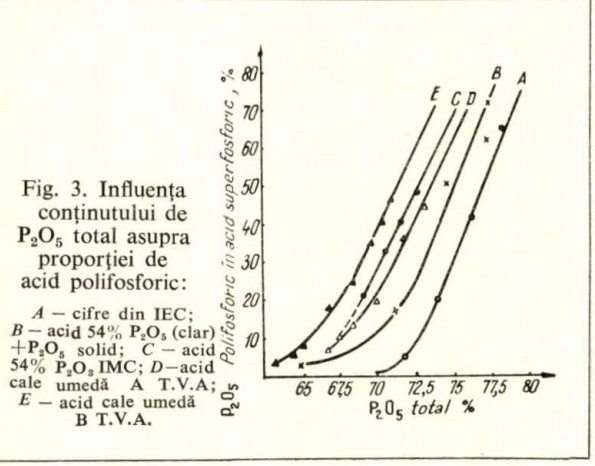


Fig. 3. Influența conținutului de P_2O_5 total asupra proporției de acid polifosforic:
A — cifre din IEC; B — acid 54% P_2O_5 (clar) + P_2O_5 solid; C — acid 54% P_2O_5 IMC; D — acid cale umedă A T.V.A; E — acid cale umedă B T.V.A.

b. *Densitatea*

Densitatea acidului superfosforic pe cale termică crește aproape proporțional cu concentrația, conform ecuației:

$$d_{25°C} = 0{,}0167.\ A + 0{,}66,$$

A = fiind conținutul în P_2O_5%, ecuație valabilă pentru concentrații în P_2O_5 cuprinse între 50 și 95%.

În figura 4 se redau izotermele densității în funcție de conținutul de P_2O_5.

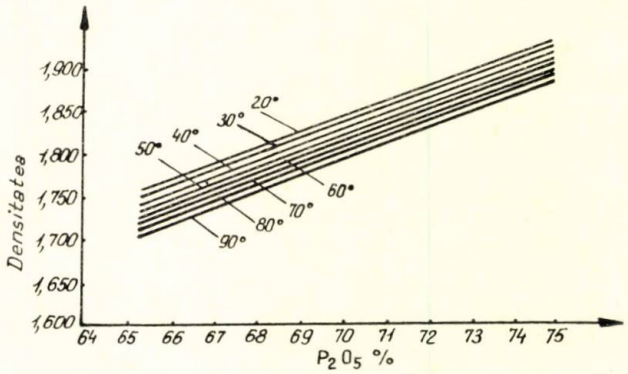


Fig. 4. Variația densității acidului superfosforic cu conținutul de P_2O_5.

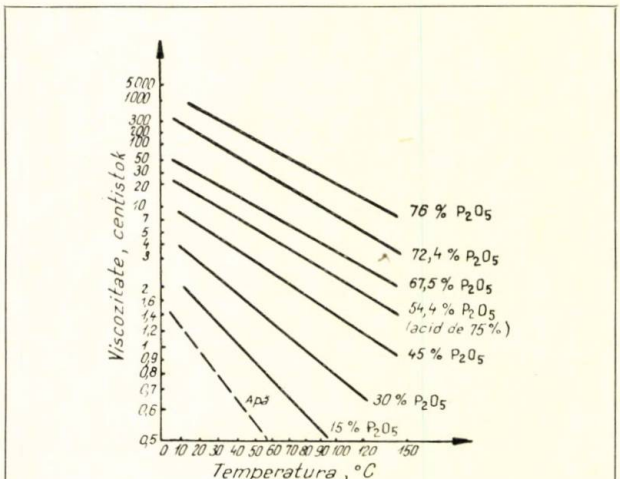


Fig. 5. Viscozitatea cinematică a acidului superfosforic termic.

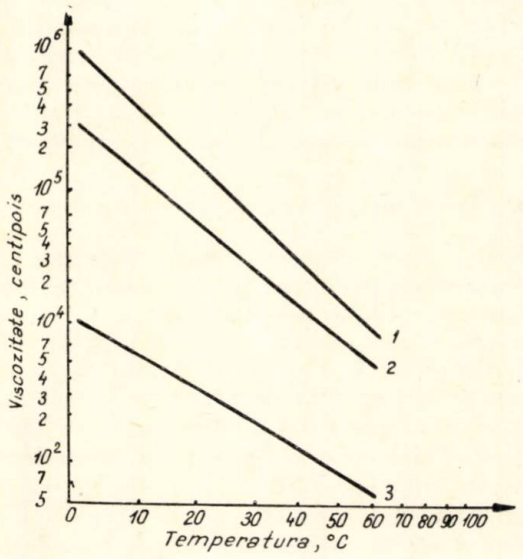


Fig. 6:
1 — acid de cale umedă de 71% P_2O_5 produs în pilot TVA;
2 — acid de cale umedă de 70%P_2O_5 concentrat sub vid;
3 — acid de cale termică de 76%P_2O_5.

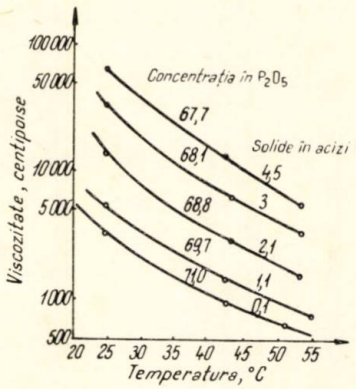


Fig. 7. Influența conținutului de impurități solide din acid, asupra viscozității, după Brookfield (temperatura de concentrare 270°).

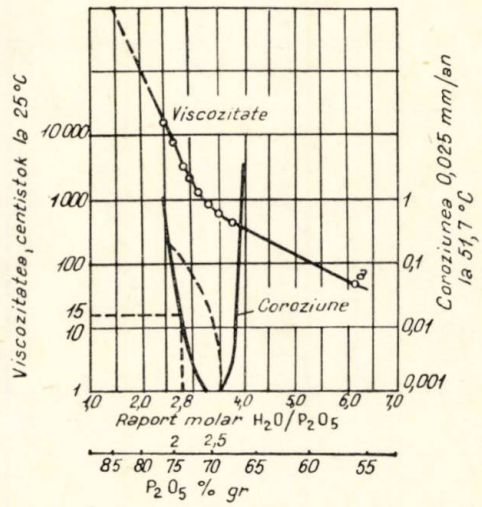


Fig. 8. Influența conținutului de acid poli asupra viscozității și coroziunii.

În ceea ce privește acidul de cale umedă, depinzînd de impuritățile prezente, densitatea la 25°C variază în funcție de conținutul în P_2O_5 astfel:

P_2O_5%	densitate
68	1,97
70	2,02
72	2,05

c. *Viscozitatea*

Viscozitatea este una dintre principalele caracteristici ale acidului superfosforic, condiționînd în practică atît calitatea acidului ortofosforic, supus concentrării, cît și conținutul în P_2O_5 al produsului finit.

Acidul superfosforic termic, are pentru o concentrație și temperatură date o anumită viscozitate, așa cum rezultă din figura 5, în care se prezintă variația viscozității cinematice a acidului superfosforic, cu conținut variabil de P_2O_5, în funcție de temperatură.

Pentru acidul de cale umedă, a cărui compoziție este foarte variabilă, este greu de stabilit chiar ordinul de mărime a viscozității.

Datorită impurităților acest acid este mult mai vîscos decît cel de cale termică, de aceeași concentrație, așa cum rezultă din figura 6.

Din cercetările efectuate, care au urmărit stabilirea influenței acestor impurități și a conținutului de substanțe solide asupra viscozității, a rezultat că aluminiul prezent în acidul inițial are cea mai mare influență. De asemenea, cantitatea de solide în acidul ortofosforic poate, în unele cazuri, așa cum rezultă din figura 7, să mărească viscozitatea cu peste douăzeci de ori.

În sfîrșit, conținutul de P_2O_5 total și sub formă poli influențează de asemenea viscozitatea, așa cum se arată în figura 8.

Toate aceste motive fac ca pentru obținerea acidului superfosforic pe cale umedă să se folosească roci fosfatice cu un conținut cît mai scăzut de impurități, iar acidul ortofosforic să fie limpede, respectiv decantat un timp mai îndelungat. Pe această linie, s-a constatat că fosforitele de Maroc se pretează cel mai bine a fi folosite în acest scop.

d. *Temperatura de solidificare*

Ținînd seama de compoziția chimică a acidului superfosforic, care, așa cum s-a arătat mai înainte, constă în marea majoritate dintr-un amestec de acid ortofosforic și pirofosforic, la TVA (S.U.A.) s-au făcut studii privind stabilirea punctelor de cristalizare, respectiv de topire, în sistemul menționat.

Rezultatele prezentate în figura 9 arată prezența unui eutectic, corespunzînd unei concentrații în P_2O_5 cuprinsă între 75 și 76%, mai exact 75,4%. Acizii superfosforici, avînd un conținut cuprins în jurul acestei valori, au tendința puternică de a se suprarăci pe o perioadă îndelungată. Această caracteristică face ca localizarea exactă a eutecticului să fie destul de difi-

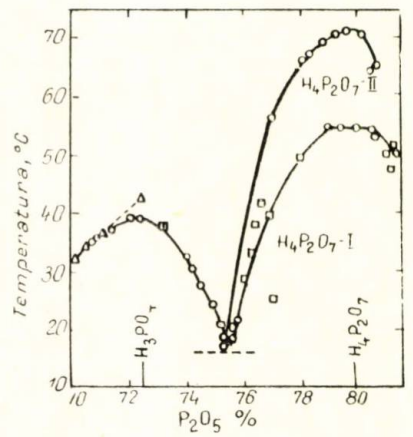


Fig. 9. Diagrama punctelor de topire pentru acid ortofosforic-pirofosforic.

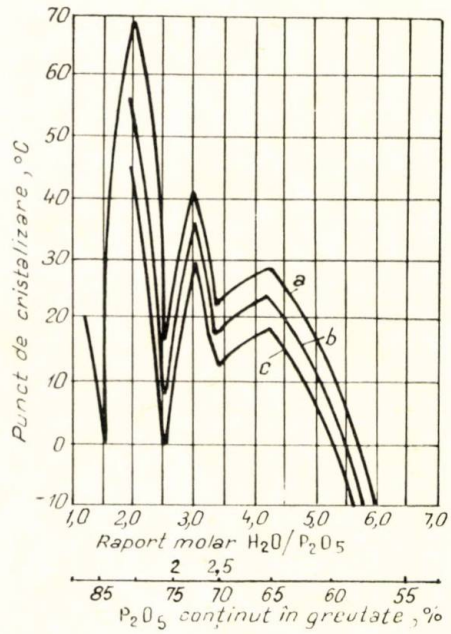


Fig. 10. Influența conținutului de acid poli asupra punctului de cristalizare.

cilă, însă în același timp este avantajoasă pentru depozitarea, manipularea și transportul produsului, care se poate realiza în cisterne neîncălzite.

În cazul acidului de cale umedă, prezența impurităților micșorează în general cu 5 pînă la 20°C punctul de cristalizare (fig. 10).

Acidul pur este reprezentat în figura 10 prin curba *a* celelalte două linii (*b* și *c*) fiind ale acizilor cu conținut crescînd de impurități.

Cantități mici de amoniac (1—2%) sau acid sulfuric (5—20%) pot fi folosite ca mijloc de a reduce mult punctul de cristalizare. Se preferă amoniacul, întrucît acesta aproape că nu lipsește din produsele obținute ulterior din acidul superfosforic. Acidul sulfuric, deși are o calitate în plus, și anume aceea de a reduce și viscozitatea, se întrebuințează totuși mai puțin, deoarece mărește coroziunea, lucru important mai ales atunci cînd pentru depozitare și transport se folosește oțelul carbon obișnuit.

În practică, acidul superfosforic cristalizează foarte greu, însă, datorită viscozității sale mari, în special la cel de cale umedă, pentru a putea fi ușor manipulat este necesară foarte adesea încălzirea.

e. *Punctul de fierbere și presiunea de vapori*

Pentru acidul de cale termică, diagrama lichid-vapori în sistemul P_2O_5—H_2O este bine determinată.

Așa cum rezultă din diagramă (fig. 11), există un azeotrop care corespunde la 92,4% P_2O_5. Curba superioară, care reprezintă compoziția vaporilor în funcție de temperatura de fierbere și conținutul în P_2O_5, arată că aceștia sînt formați pînă la 76% numai din apă. Peste această valoare, cantitatea de P_2O_5 în vapori crește de la 0,63 la 62,9%, ultima cifră corespunzînd azeotropului.

Pentru acidul superfosforic pe cale umedă, există practic aceleași caracteristici, cu deosebirea că temperatura de fierbere este mai ridicată.

În figura 12 se reprezintă presiunea de vapori în sistemul P_4O_{10}—H_2O. Din aceste date rezultă că

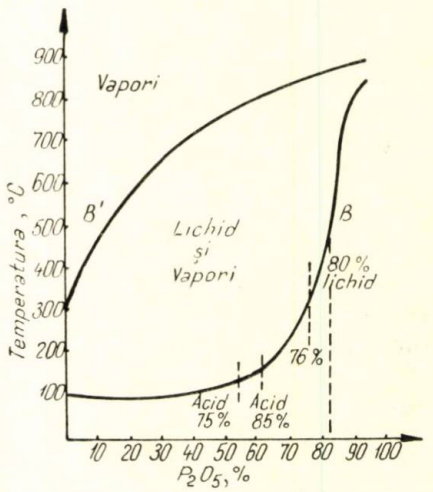


Fig. 11. Diagrama lichid-vapori pentru sistemul H_3PO_4—H_2O.

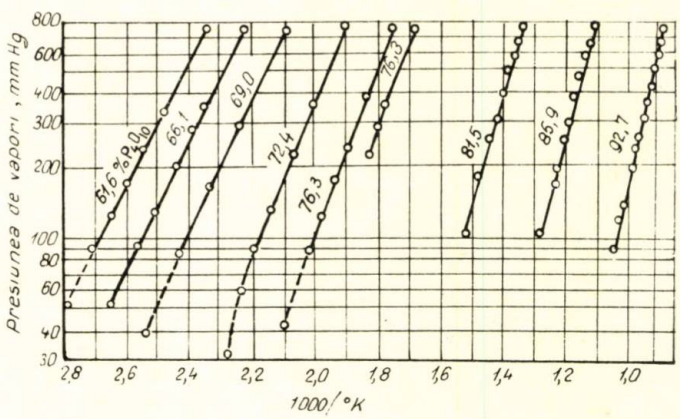


Fig. 12. Presiunea de vapori în sistemul P_4O_{10} — H_2O.

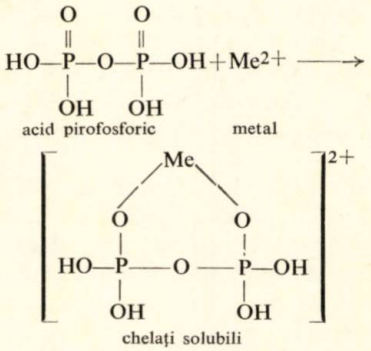
pentru o temperatură dată, presiunea de vapori a acizilor fosforici de concentrație variabilă scade pe măsură ce crește conținutul în P_2O_5. În consecință, acidul mai concentrat este un agent de deshidratare mai bun decît acidul ortofosforic obișnuit.

f. *Capacitatea de sechestrare*

Prezența acizilor polifosforici conferă acidului superfosforic una din cele mai importante proprietăți, care stă la baza producerii și utilizării lui, și anume capacitatea de sechestrare. Aceasta constă în menținerea în soluție, sub formă de chelați, a sărurilor care în mod obișnuit sînt insolubile în apă și în acidul ortofosforic obișnuit.

Din datele publicate în literatura de specialitate rezultă că, dintre acizii polifosforici, numai acidul pirofosforic și tripolifosforic au proprietatea de a sechestra impuritățile și că aceasta scade pe măsură ce acidul este mai condensat, ajungînd ca acidul metafosforic să nu aibă în acest sens nici o acțiune.

Solubilizarea impurităților poate fi reprezentată schematic astfel:



(4)

Capacitatea de schestrare a acidului superfosforic crește cu gradul de conversie (R) și pentru acidul pe cale termică, este aproape proporțională cu acesta.

Pentru acidul superfosforic de cale umedă, capacitatea de sechestrare este utilizată în parte pentru menținerea în soluție a impurităților prezente în acidul ortofosforic inițial și numai o mică parte rămîne disponibilă.

Studii amănunțite făcute în această direcție, au stabilit cantitatea de P_2O_5 sub formă poli necesară menținerii în soluție sub formă de chelați a diverselor impurități.

Rezultatele obținute și prezentate în figura 13, duc la concluzia că, pe măsură ce cresc impuritățile din acid, raportul molar H_2O/P_2O_5 scade, respectiv se mărește corespunzător cantitatea necesară de P_2O_5 sub formă poli.

Fierul, aluminiu, zincul și cuprul se comportă practic asemănător, pentru menținerea lor în soluție fiind necesar cîte un mol P_2O_5, în timp ce pentru magneziu 6 moli. Acest efect este aditiv, așa încît pentru fiecare acid fosforic inițial utilizat la concentrare se poate calcula cantitatea de P_2O_5 poli necesară chelatizării impurităților. În acest sens, s-a stabilit chiar o formulă matematică de forma:

$$P_2O_5 \text{ poli} = \frac{c}{2}\left(M - \frac{K}{[2\,P_2O_5 \text{ orto}]^a}\right) :$$

în care:

$$c = \frac{2Fe + 2Al + 12Mg + 4Zn + 3Cu + 2V}{Fe + Al + Mg + Zn + Cu + V};$$

a este valența aproximativă a impurităților, determinată astfel:

$$\frac{3Fe + 3Al + 2Mg + 2Zn + 2Cu + 5V}{Fe + Al + Mg + Zn + Cu + V}.$$

Simbolurile atomice reprezintă greutatea atomică în g/100 g acid.

M = greutatea totală atomică a metalelor în 100 g acid;

K — constantă și are valori cuprinse între 0 și $0{,}5.10^{-2}$.

Ținînd seamă de comportarea cu totul diferită a magneziului în ceea ce privește chelatizarea, precum și de faptul că el este acela care creează precipitate chiar și în îngrășămintele lichide limpezi, acidul fosforic care conține mai mult de 0,3% MgO nu se pretează la obținerea acidului superfosforic prin concentrarea avansată.

Din cele de mai sus rezultă că atunci cînd acidul se folosește la obținerea îngrășămintelor lichide, unde capacitatea de sechestrare este foarte importantă, trebuie să se aibă în vedere următoarele:

— roca fosfatică utilizată să aibă un conținut minim de Fe, Al, Mg.

— să se decanteze în prealabil, cît mai mult posibil, acidul ortofosforic;

— să se obțină un acid superfosforic cu un grad de conversie cît mai ridicat.

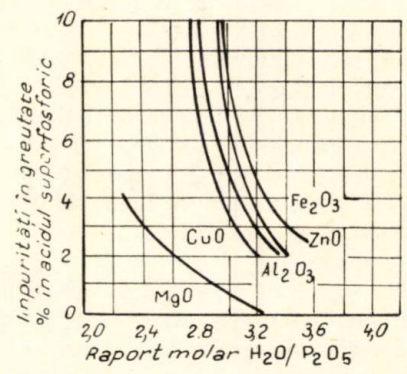


Fig. 13. Influența conținutului de acid poli asupra precipitării impurităților din acidul superfosforic.

g. *Culoarea*

Acidul superfosforic termic este transparent, ușor gălbui, ca și acidul ortofosforic obișnuit, de aceeași proveniență.

Culoarea acidului superfosforic pe cale umedă depinde de aceea a acidului inițial. Dintr-un acid de culoare închisă rezultă un acid superfosforic negru, în timp ce un acid clar, decantat, duce la unul verde.

Adăugarea de oxidanți înainte de concentrare, cum ar fi acidul azotic, are ca efect eliminarea substanțelor organice și, în consecință, obținerea unui acid deschis la culoare. Introducerea de oxidanți

este însă costisitoare, îmbunătățirea calității produsului limitîndu-se numai la culoare, principalele proprietăți, ca: vîiscozitatea, densitatea, solidificarea rămînînd practic aceleași.

h. *Coroziunea*

Problema coroziunii este mult dezbătută în literatura de specialitate, alegerea materialelor de construcție cele mai potrivite fiind un factor important în realizarea în condiții economice avantajoase a diverselor procedee industriale.

Încercările de coroziune făcute în laborator și instalații-pilot au stabilit comportarea diverselor metale, materiale de acoperire și căptușire folosite atît la fabricarea cît și la manipularea și depozitarea acidului superfosforic fie termic, fie de cale umedă. Corosivitatea acidului față de oțelul carbon descrește pe măsură ce conținutul în P_2O_5 crește, astfel: 13,97 mm/an pentru un acid cu 55% P_2O_5, 5,84 mm/an pentru un conținut de 76% P_2O_5, și 0,13 mm/an pentru acidul cu 83% P_2O_5.

Încercările de a utiliza inhibitori de coroziune, ca de exemplu iodură de potasiu, deși au dus la rezultate satisfăcătoare pentru temperatura obișnuită, valorile rămîn totuși suficient de ridicate, îndată ce temperatura depășește pe cea ambiantă.

În cazul acidului de cale umedă, încercările de a se utiliza oțel obișnuit au fost mult mai promițătoare. Prezența ionului SO_4 în acest acid pînă la o anumită valoare s-a dovedit a fi un bun inhibitor de coroziune.

Pentru a avea o siguranță mare în exploatare, toate instalațiile industriale de acid superfosforic folosesc ca materiale de construcție oțeluri speciale de diferite tipuri, care s-au dovedit a fi cele mai bune. Astfel, la temperaturi pînă la 105°C se întrebuințează, pentru ambii acizi — termic și de cale umedă —, oțelul special 316 L cu molibden și conținut minim de carbon coroziunea fiind de 0,05 mm/an. La temperaturi peste cea arătată, aliajele speciale, ca de exemplu Nionel, Hastelloy B, C, au dat satisfacția cea mai mare.

În tabela 1 se prezintă date de coroziune și prețul unor oțeluri și aliaje speciale.

Tabela 1

COROZIUNEA ACIDULUI SUPERFOSFORIC DE CALE UMEDĂ

Materialul încercat	Prețul de cost dolari/lb	Acid din rocă din Western	
		coroziunea în lichid, mm/an	coroziunea în mediu de vapori, mm/an
Illium R	3,00	0,09906	0,180
Illium G	3,00	0,0864	0,1825
Hastelloy B	3,65	0,0456	0,053
Hastelloy C	3,50	0,0660	0,104
Hastelloy F	3,00	0,1016	0,1875
Nionel	2,20	0,10605	0,208
Nionel (tratat)	—	0,1120	0,254
Carpenter 20	2,30	0,1190	0,0236
Aloyco 20	2,30	0,1170	0,0229
SS tip 329	—	0,2140	0,381
Worthite	—	0,1470	0,324
SS tip 317	1,25	0,2100	0,432
SS tip 316	1,10	0,0356	0,584
SS tip 316 (tratat)	—	0,0356	0,560

Ținînd seama că prețul de cost al oțelurilor și aliajelor speciale este ridicat, s-a studiat posibilitatea utilizării materialelor plastice la căptușirea vaselor de depozitare și transport. Cauciucul natural s-a dovedit a fi nepotrivit datorită acțiunii deshidratante a acidului, în timp ce cauciucul sintetic de tip butil sau neopren a dat rezultate bune pînă la temperatura de 70°C. Pînă la aceeași temperatură pot fi folosite cu succes și alte materiale plastice, ca, de exemplu, polietilena, clorura de vinil, în timp ce polipropilena s-a comportat satisfăcător pînă la 90°C.

2. Utilizări

Lucrările experimentale și încercările efectuate în instalații-pilot și industriale au demonstrat posibilitatea folosirii acidului superfosforic la fabricarea îngrășămintelor lichide și solide foarte concentrate.

Obținerea îngrășămintelor lichide limpezi de concentrație mărită, datorită sechestrării impurităților de către P_2O_5 sub formă poli, a constituit motivul principal al utilizării majore a acestui produs. De exemplu, s-au fabricat îngrășăminte lichide N:P:K de tip 11—33—0, 12—36—0, 13—39—0, 12—40—0, 13—43—0 prin amonizarea acestui acid, în timp ce în cazul acidului ortofosforic, cel mai concentrat îngrășămînt lichid produs este de tipul 8—24—0.

Înlocuirea a 20—25% din P_2O_5 total din acidul ortofosforic fie cu acid superfosforic, fie cu soluția de bază rezultată la amonizarea acestuia sau cu produsul solid duce la un îngrășămînt lichid 8—24—0 limpede, impuritățile fiind menținute în soluție sub formă de chelați solubili.

Superfosfatul triplu rezultat la atacul rocii fosfatice cu acid superfosforic are calități fizice bune și un conținut de 52—55% P_2O_5, în funcție de proveniența acidului, față de conținutul maxim de 48% realizat în cazul folosirii acidului ortofosforic. Utilizarea acestuia la fabricarea îngrășămintelor de tip 16—48—0, sau 18—46—0, precum și a celor mixte 5—20—20, a scos în evidență o serie de avantaje, cum ar fi:

— reducerea cantității de retur;

— reducerea cantității de apă ce se elimină la uscare;

— creșterea rezistenței granulelor;

— descreșterea simțitoare a cantității de produs finit sub formă de praf.

În afara îngrășămintelor lichide, o mare parte din acidul superfosforic, și în mod special cel de cale umedă, se utilizează la fabricarea polifosfaților de amoniu, de tip 16—60—0, 15—58—0 sau 14—60—0, unul din produsele cu conținut maxim de substanță activă. Calitățile fizico-chimice bune ale acestui nou sort îl impun ca un produs de viitor, ce merită a fi luat în considerație.

În ultima vreme în literatura de specialitate apar noi utilizări ale acidului superfosforic, și în special ale celui de cale termică, a cărui puritate este mult mai mare, mai ales în chimia organică și petrochimie ca:

— agent de deshidratare în reacțiile de esterificare și altele, în care apare apă;

— catalizator în reacțiile de polimerizare.

Astfel, în reacțiile de tip Beckmann a înlocuit acidul sulfuric, eliminînd astfel problema sulfatului de amoniu produs secundar.

Acidul superfosforic mai are și alte utilizări, ca:

— ignifug;

— agent de fosfatare;

— mijloc de a regenera acidul ortofosforic epuizat;

— la tratarea suprafețelor metalice;

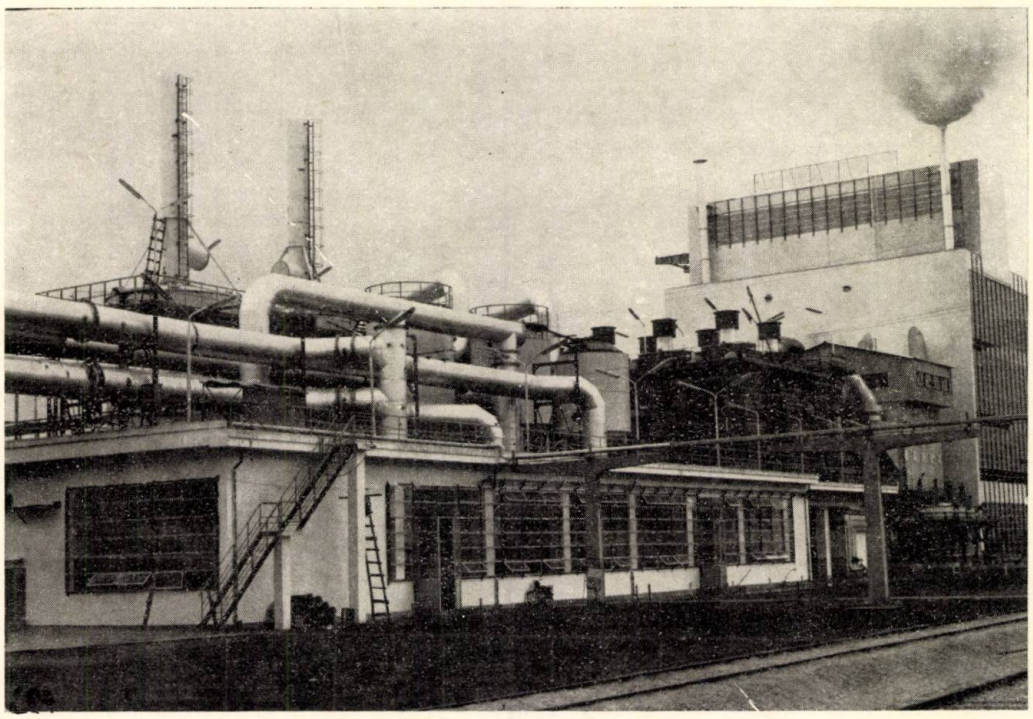
— ca mijloc de sechestrare la *p*H scăzut, în industriile unde limpezirea soluțiilor este necesară.

Datorită avantajelor arătate, acidul superfosforic constituie un intermediar din ce în ce mai important în industria îngrășămintelor cu fosfor, așa după cum amoniacul este un intermediar între azotul atmosferic și cel din îngrășămintele nitrice sau amoniacale.

Ținînd seama că 30% din P_2O_5 fosforitelor americane și 98—100% din cel al fosforitelor africane se transportă la locurile de fabricare a îngrășămintelor sub formă de fosfați minerali, precum și de anumite considerente economico-sociale, pentru țările mari exportatoare de rocă fosfatică — acestea fiind țările africane în curs de dezvoltare — este mult mai avantajos ca ele să-și valorifice aceste rezerve naturale sub formă de acid superfosforic, al cărui preț de cost devine competitiv cu acela al acidului ortofosforic, atunci cînd este transportat pe cale maritimă la distanțe mari. Pe această linie, Marocul, prima țară în ceea ce privește exportul de rocă fosfatică, își construiește una din cele mai mari fabrici de acid superfosforic — 1 000 t/zi acid cu 82% P_2O_5 — ce urmează a intra în funcțiune în 1969.

Bibliografie

1. Striplin, M. M., Knight, D. Mc și Megar, G. H. J. Agr. Food Chemestry **6**, nr. 4, april., 1958 p. 298—363.
2. Durgin, C. B., Lun, J. H. și Malowan, J. E. Trans. Am. Inst. Chem., **33**, 1937, p. 643—668.
3. Bell, R. N. Ind. Eng. Chem., **40**, 1948, p. 1 464—1 467.
4. Huhti, A. L. și Gartaganis, P. A. Canadian J. Chem. **34**, 1956, p. 785—797.
5. Thilo, E. Prezem. Chem., **41**, nr. 11, noiemb. 1962, p. 125—132.
6. Tox, E. J. și Jackson W. A. J. Agr. Food Chemestry, **9**, nr. 5, sept.—oct. 1961, p. 334—342.
7. Scott, W. C., Patterson, G. G. și Elder, H. N. Ind. Eng. Chem., **53**, nr. 9, sept. 1961, p. 713—716.
8. Wakefield, Z. T. și Egan, E. P. J. Agr. Food Chemestry, **10**, nr. 4, iul—aug. 1962, p. 344—346.
9. Brown, E. H. și Whitt, C. D. Ind. Eng. Chem. **44**, nr. 3, mart. 1952, p. 612—318.
10. Slack, A. V. și Walters, H. K. Jr. Agr. Chem. nr. 11, noiemb.
11. Dumon, R. Chim. Ind. nr. 3, sept. 1964, p. 232—245.
12. Kondratenko, Z. V. J. Neorg. Himii, nr. 5, mai 1959, p. 985—988.
13. Young, D. C. și Scott, C. B. Chem. Eng. Progress, **59**, nr. 12, dec. 1963, p. 80—84.
14. Phillpis, A. Farm. Chem. nr. 6, iun. 1963, p. 36—38.
15. Rushton, W. E. și Smith. Chem. Eng. Progress, **60**, nr. 7, iul. 1964, p. 97—100.
16. * * * Patent S.U.A. 2734596.
17. * * * Patent S.U.A. 3243279.



Combinatul chimic—Tr. Măgurele. Vedere parțială.

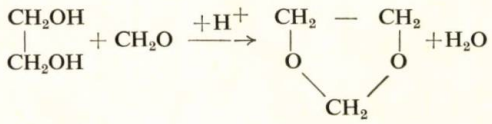
A. Barbat, D. Şandru şi V. Duma

SINTEZA ŞI PURIFICAREA 1,3-DIOXOLANULUI

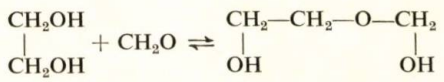
1,3-Dioxolanul este formalul ciclic al etilenglicolului, termenul cel mai simplu din grupa dieterilor.

Dioxolanii se prepară în general prin condensarea etilenglicolului cu aldehide şi cetone în prezenţa catalizatorilor acizi sau prin reacţia dintre oxidul de etilenă, aldehide şi cetone în prezenţa unor derivaţi halogenaţi [1].

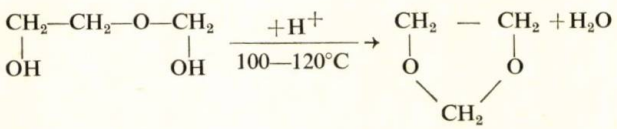
1,3-Dioxolanul se formează prin reacţia glicolului de etilenă cu formaldehida în prezenţa catalizatorilor acizi astfel:



formaldehida poate fi folosită ca soluţie (formolina) sau polimeri inferiori. Reacţia se desfăşoară în două faze: se formează mai întîi semiacetalul din monoetilenglicol şi formaldehidă [2]:



după care se închide ciclul prin eliminarea unei molecule de apă sub acţiunea catalitică a acidului:



Partea experimentală

Pentru obţinerea 1,3-dioxolanului s-a folosit o instalaţie de distilare simplă cu funcţionare discontinuă, în care s-a lucrat la presiune redusă şi la presiune normală.

În primul caz sursa de formaldehidă a constituit-o formolul de concentraţie 52%. Raportul molar de amestec a fost de 1,07:1 formaldehidă la monoetilenglicol, proporţia de catalizator acid variind între limitele $8-10^{-3}$ şi 49.10^{-3} procente molare.

Amestecul de reactanţi în absenţa catalizatorului [2] a fost încălzit mai întîi la 60°C la presiune redusă de 40—50 mm col. Hg, condiţii în care rezistă semiacetalul format şi se îndepărtează cu uşurinţă apa din formol, prin distilare. După îndepărtarea apei s-a adăugat catalizatorul acid şi s-a continuat încălzirea la presiune normală. La temperatura de 88—90°C distilă 1,3-dioxolanul cu un conţinut de 18—22% apă.

Rezultatele obţinute (tabela 1) demonstrează o scădere a randamentului cu creşterea procentului de catalizator şi în acelaşi timp o creştere a produselor secundare de reacţie.

Pe măsură ce se efectuează distilarea, concentraţia acidului sulfuric în vasul de reacţie creşte dînd naştere unei cantităţi sporite de reziduu a cărui compoziţie este greu de identificat.

Eliminarea fazei de obţinere a semiacetalului cu distilarea apei din formol sub vid s-a realizat prin înlocuirea acestuia din urmă cu α-polioximetilenă sau produse inferioare de polimerizare rezultate la fabricarea poliformaldehidei. Astfel, amestecului de reactanţi în raport molar de 1,1:1 formaldehidă — monoetilenglicol (tabela 2) i s-a adăugat iniţial şi catalizatorul. A urmat apoi o amestecare intimă a suspensei de α-polioximetilenă în monoetilenglicol prin agitare puternică şi distilarea produsului.

Randamente cu un conţinut de impurităţi acceptabil în produsul de distilare s-au obţinut cu 29.10^{-3}

Tabela 1

PREPARAREA 1,3-DIOXOLANULUI DIN FORMOL DE CONCENTRAŢIE 52% CH_2O

Exp.	Raport molar CH_2O:E.S.	H_2SO_4, mol.	Compoziţia distilatului, %						Randament, %
			dioxolan	apa	CH_2O	dioxan	$(CH_2OH)_2$ prod. neident.		
1	1,07:1	$8\cdot10^{-3}$	76,54	20,0	2,2	0,16	0,40	0,7	86
2	1,07:1	$14\cdot10^{-3}$	75,0	20,8	1,78	1,12	0,28	1,02	84
3	1,07:1	$49\cdot10^{-3}$	73,0	22,0	1,36	1,20	0,30	2,14	83,5

Tabela 2

PREPARAREA 1,3-DIOXOLANULUI DIN α-POLIOXIMETILENĂ

Nr. crt.	Raport molar $CH_2O:(CH_2OH)_2$	H_2SO_4, % mol.	Compoziția distilatului, %					Randament, %
			dioxolan	H_2O	CH_2O	$(CH_2OH)_2$	produse neident.	
1	1,1 :1	$4 \cdot 10^{-3}$	77,9	18,0	2,77	,02	0,25	64
2	1,1 :1	$14 \cdot 10^{-3}$	77,5	18,6	0,99	0,87	2,02	76
3	1,1 :1	$29 \cdot 10^{-3}$	75,3	19,0	0,44	0,72	4,50	82
4	1,1 :1	$49 \cdot 10^{-3}$	70,9	20,6	0,39	0,70	7,60	80

procente molare catalizator acid. Cantitatea sporită a acestuia față de experiențele cu formol se explică prin rolul multiplu pe care-l îndeplinește: de neutralizare a mediului bazic datorită urmelor de catalizator din α-polioximetilenă, de descompunere a polimerului și de catalizator.

Se observă că la un conținut de 49.10^{-3} procente molare, conținutul de impurități este mult sporit, iar randamentul scade pe seama creșterii acestora și a reziduurilor produse de concentrarea acidului în vasul de reacție.

Se obțin rezultate mult mai bune în ceea ce privește randamentul și puritatea produsului dacă vasul de reacție este alimentat în mod continuu cu amestec de reactanți. În acest scop suspensia de alimentare este neutralizată în prealabil cu 1% acid sulfuric.

Experimentîndu-se o serie de solvenți ai 1,3-dioxolanului ca: benzenul, petrosinul, toluenul, xilenul, eterul etilic, ciclohexanul și *n*-heptanul s-a constatat că ultimii doi îndeplinesc și condiția de solvenți de copolimerizare a formaldehidei.

Pentru extracția dioxolanului a fost selecționat *n*-heptanul el avînd și un avantaj economic față de ciclohexan.

Constantele de repartiție a 1,3-dioxolanului în acest solvent pentru concentrația de 80—82% la temperaturile de 20, 30, 40, 50 și 60°C au valori subunitare și foarte puțin diferențiate (0,7—0,8). Randamentul de extracție poate fi mărit însă pe seama consumului de solvent fără inconveniente economice, deoarece concentrația necesară în dioxolan la copolimerizare este de numai 7—10%

Tabela 3

PREPARAREA 1,3-DIOXOLANULUI ÎN SISTEM CONTINUU

Nr. crt.	Raport molar CH_2O: $(CH_2OH)_2$	H_2SO_4, % mol.	Durata, h	Debit de alimentare, l/h	Randament, %
1	1,1 :1	29.10^{-3}	5	0,57	95,0
2	1,1 :1	29.10^{-3}	7	0,60	94,5
3	1,1 :1	29.10^{-3}	15	0,63	96,0
4	1,1 :1	29.10^{-3}	28	0,67	95,0

Compoziția blazei la intervale de 7 și 15 ore de funcționare a fost relativ constantă, fiind formată din următoarele componente: dioxolan 53,6%, apă 23,7%, acid sulfuric 7,5%, formaldehidă 11,3%, monoetilenglicol 1,3%, alte impurități 2,6%. Compoziția distilatului, în limite mici de variație, este următoarea: 1,3-dioxolan 76%, apă 22%, formaldehidă 0,5%, monoetilenglicol 0,80%, alte impurități 0,80%.

Temperatura amestecului din vasul de reacție în timpul distilării este de 98—100°C, iar a vaporilor de 88—90°C.

Purificarea 1,3-dioxolanului

Destinația produsului fiind aceea de comonomer la copolimerizarea formaldehidei s-a impus efectuarea unei purificări foarte avansate. Îndepărtarea apei prin tratarea produsului brut [2, 3] cu hidroxid de sodiu și sulfat de sodiu anhidru a dus la rezultate nesatisfăcătoare. Pe lîngă un conținut ridicat de apă (200—300 ppm) rămîne și o serie de impurități provenite din sinteză, care au un rol negativ asupra reacției de copolimerizare.

Din curba binodală (fig. 1) se observă că prin adăugarea 1,3-dioxolanului în amestecul de heptan-

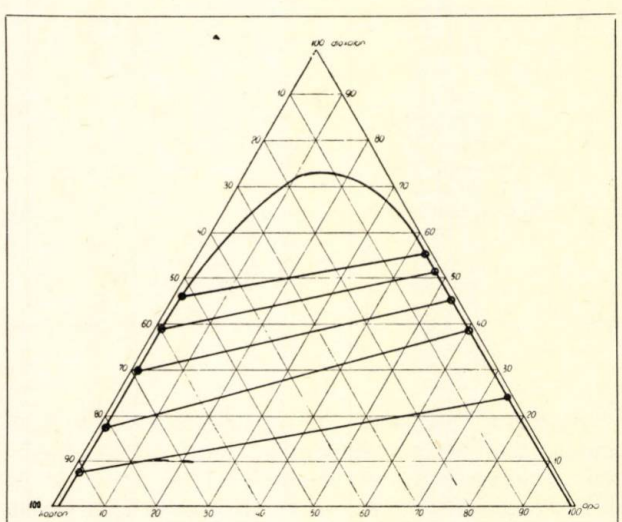


Fig. 1. Curba binodală a amestecului ternar 1,3-dioxolan, apă și heptan.

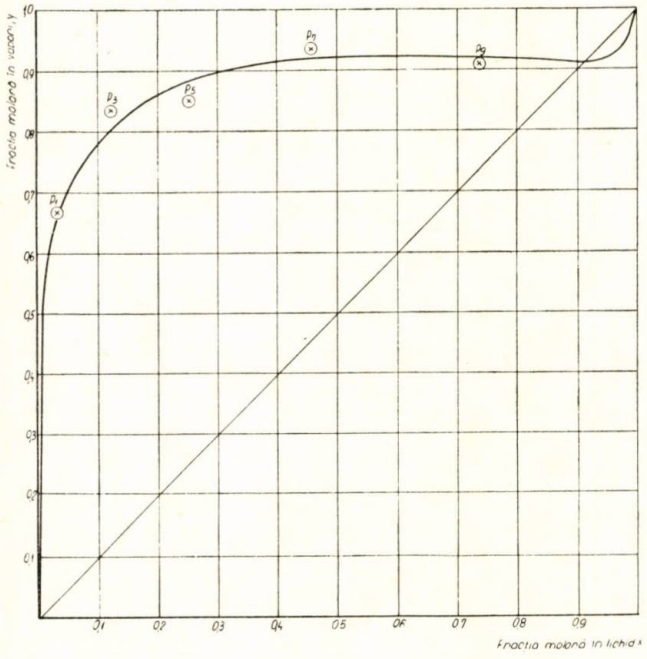


Fig. 2. Curba de echilibru vapori — lichid a azeotropului 1,3-dioxolan — apă.

apă, solubilitatea reciprocă a acestora crește foarte puțin pînă la un procent de 73% 1,3-dioxolan cînd sistemul devine omogen.

Separarea 1,3-dioxolanului din produsul brut a fost studiată în două variante. În prima variantă produsul este rectificat pe o coloană cu 20 TT (fig. 2) obținîndu-se la vîrf azeotropul format din 93,3% 1,3-dioxolan și 6,7% apă (tabela 4).

tuat după o lună de la data preparării produsului. Apariția formaldehidei și a etilenglicolului se datorește *p*H-ului slab acid al mediului care descompune 1,3-dioxolanul, iar a peroxizilor, influenței oxigenului din aer.

A doua variantă posibilă este aceea a extracției 1,3-dioxolanului din produsul brut supunînd rafinatul periodic distilării azeotrope în vederea recuperării dioxolanului, iar extractul uscării pe site moleculare.

Dezavantajul acestei variante stă în faptul că duce la acumularea unor impurități dăunătoare procesului de polimerizare.

Între instalațiile de tip agitator cu separator de faze și de tip coloană (tabela 5) s-a considerat mai avantajoasă experimentarea în pilot a celui de tip coloană atît din punctul de vedere al costului investiției cît și al deservirii.

Uscarea extractului la un conținut de apă sub 40 ppm s-a realizat prin trecerea acestuia pe o coloană cu site moleculare SMP 1/4. Înălțimea coloanei a fost de 1,20 m, iar diametrul de 32 mm conținînd 1 000 ml site. La un debit de 200 ml/h capacitatea de sorbție dinamică a apei este 0,92 g/0,60 g site. În urma uscărilor efectuate nu s-a observat o modificare a concentrației de dioxolan în *n*-heptan. Conținutul de apă final a fost de 25—35 ppm.

Concluzii

Din experiențele efectuate rezultă că se poate întrebuința α-polioximetilena ca sursă de formaldehidă la prepararea 1,3-dioxolanului în sistem con-

Tabela 4

DISTILAREA AZEOTROPĂ A 1,3-DIOXOLANULUI BRUT

Nr. crt.	Material introdus	Cantitatea, g	Compoziția, %		Nr. taler	Rație reflux	Temperatura, °C	Produsul rezultat					
								azeotrop compus, %			reziduu, %		
			dioxolan	apă				cantitatea, g	dioxolan	apă	cantitatea, g	dioxolan	apă
1	Dioxolan brut	600	38	19	20	1/1	72—74	476	90,2	9,8	124	45,2	54,8
2	Dioxolan brut	600	80	20	20	2/1	72—74	471	92,2	7,8	129	44,3	55,7
3	Dioxolan brut	600	82	18	20	3/1	72—74	468	93,3	6,7	132	43,9	56,1
4	Dioxolan brut	600	83	17	20	3/1	72—74	470	93,3	6,7	130	43,8	57,2
5	Dioxolan brut	600	79	18	20	3/1	72—74	470	41,5	53,2	130	(5,3 impurități)	
			CH_2O $(CH_2OH)_2$ și peroxid	1,5 1,5									

Acesta a fost supus în continuare extracției cu heptan, cantitatea *n*-heptanului fiind astfel aleasă, încît concentrația dioxolanului să fie aproximativ 10%. Pentru realizarea unei uscări avansate, extractul a fost trecut apoi peste site moleculare.

Instabilitatea relativă a 1,3-dioxolanului se observă din tabela 4, ultima experiență care s-a efectuat (în proporțiile stabilite de amestec cu monoetilenglicol și în prezența catalizatorului acid sulfuric) eliminîndu-se faza de semiacetalizare sub vid. Prin studiile efectuate s-a stabilit o metodă de purificare foarte avansată a produsului, verificată cromatografic și practic prin copolimerizarea acestuia cu formaldehida monomeră.

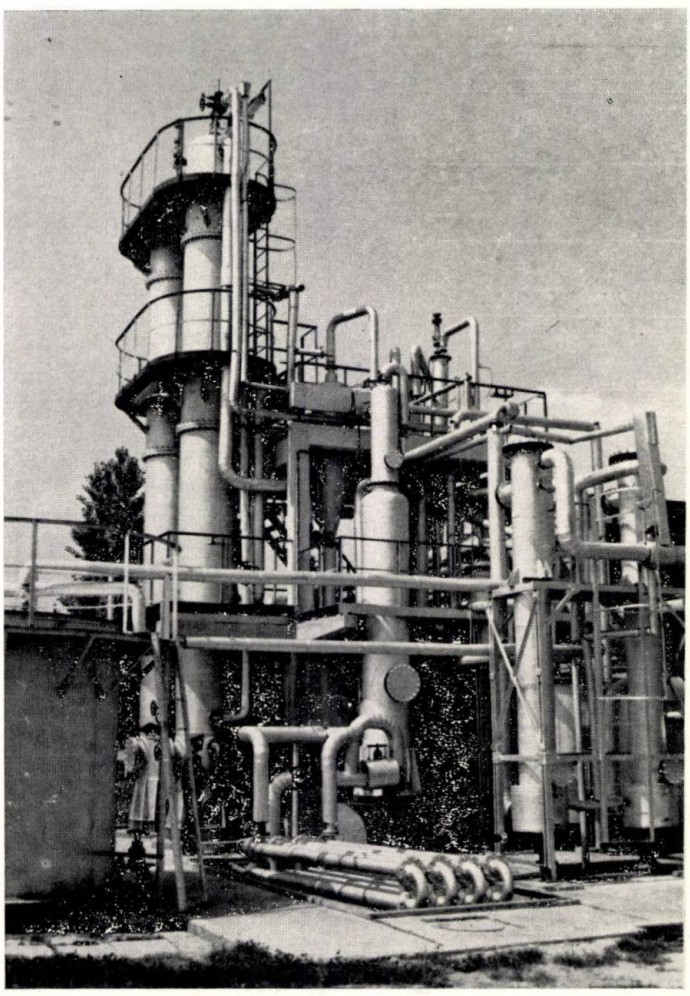
Tabela 5

EXTRACȚIA DIOXOLANULUI DIN AZEOTROP

Nr. crt.	Material introdus	Cantitatea, g	Compoziția		Aparat extracție	Material ieșit	Cantitatea, g	Compoziția, %		
			dioxolan	apă				dioxolan	apă	heptan
1	Azeotrop dioxolan-apă	100	93,3	6,7	Tip agitator	Strat heptanic	1 021	9,16	0,01	90,74
	n-heptan	930	—	—		Strat apos	9	23,30	74,8	1,90
2	Azeotrop dioxolan-apă	468	93,3	6,7	Tip coloană	Strat heptanic	4 634	9,2	0,01	90,79
	n-heptan	4 210	—	—	continuă	Strat apos	44	24,5	71,5	4,00

Bibliografie

1. K i r k, E. R. și O t h m e r, F. D. Encyclopedia of Chemical Tehnology, **6**, p. 874 și **7**, p. 245.
2. T h u m m l e r, W. Comunicare CAER. «Verfahren zur Herstellung von Dioxolan, 1,3 (Glycolformal)»
3. H o u b e n – Weyl, **I/1** p. 589.



Uzinele chimice-Rîșnov — Vedere parțială.

D. Grigoriu și M. Bogdan

INFLUENȚA DIFERITELOR VARIABILE ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE CU BIOXID DE SULF ȘI HEPTAN A UNOR AMESTECURI DE INDIVIZI CHIMICI DIN SERIA ALCHILNAFTALINELOR ȘI ALCHILBENZENILOR

Publicațiile din literatura de specialitate nu furnizează date sistematice și complete privind influența cantitativă a variabilelor procesului de extracție cu doi solvenți nemiscibili sau parțial miscibili, la separările diferitelor hidrocarburi, în condiții de diluție finită [1 — 8].

Avînd în vedere importanța practică a unor asemenea date, în lucrarea de față se prezintă rezultatele obținute la studiul separării unor hidrocarburi alchilnaftalenice de alchilbenzenice cu bioxid de sulf, ca solvent principal, și *n*-heptan, ca solvent secundar.

Experiențele efectuate în acest studiu au constat din extracții discontinue, într-un singur echilibru, și pentru care s-a folosit aparatura formată dintr-un vas cilindric cu o capacitate de 1 400 cm^3, prevăzut cu agitator (1 400 rot./min, etanșat la partea superioară cu presetupă răcită cu apă). Vasul putea fi răcit la temperatura dorită de extracție prin vehiculare de alcool metilic rece prin mantaua exterioară. Interfața dintre soluții se observa într-o sticlă de nivel, montată la partea inferioară.

Tabela 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICE ALE HIDROCARBURILOR FOLOSITE

Hidrocarbura	Densitate la 20°C	Indice de refracție la 20°C	Greutate moleculară	Puritatea, % gr.
Heptan	0,6836	1,3878	101	99,3
Benzen*	0,8788	1,5012	78	99,4
Toluen	0,8670	1,4970	92	99,2
Etilbenzen	0,8668	1,4957	107	99,0
Izopropilbenzen	0,8618	1,4916	122	99,0
Fracție de diizopropilbenzeni**	0,8595	1,4901	163	~ 90,0
Naftalină***	0,9629/ la 100°C	1,5900/ la 84°C	130	98,7
α-Metilnaftalină	1,0202	1,6173	140	98,5
Fracție de dimetilnaftaline****	1,0005	1,6029	152	89,9*****

* Temperatura de cristalizare 5,1°C.
** Intervalul de fierbere 203—209°C; combustia: H—11,1%; C—88,7%.
*** Temperatura de topire 79,2°C.
**** Intervalul de fierbere 245—279°C.
***** Ceilalți componenți prezenți, %:

naftalină	1,0
α - metilnaftalină	2,7
β - metilnaftalină	4,5
naftaline superioare	1,9
	10,1

Analiza hidrocarburilor folosite în lucrare este arătată în tabela 1. În ceea ce privește fracția de diizopropilbenzeni, din cromatrogramele efectuate s-a constatat că cei trei izomeri sînt prezenți în proporție de aproximativ 90%. Rezultatul cromatogramei concordă în mod satisfăcător cu celelalte date analitice (greutate meloculară și analiză elementară).

În vederea determinării efectelor produse de variația rației de solvent principal și secundar, a temperaturii de extracție și a concentrației hidrocarburilor alchilaromatice în amestecul supus extracției, s-a folosit amestecul format din α-metilnaftalină (α-mN) și fracția de diizopropilbenzeni (DIPB). Separarea prin extracție a unor asemenea amestecuri de hidrocarburi interesează, deoarece separarea lor prin fracționare este dificilă din cauza temperaturilor de fierbere apropiate. În figura 1 se arată domeniile de fierbere a izomerilor alchilbenzenici în funcție de numărul de atomi de carbon din catenă, comparativ cu temperaturile de fierbere ale α- și β-metilnaftalinei [6]. Se va vedea mai departe că din punctul de vedere al separabilității, prin extracție lichidă, diizopropilbenzenii sînt echivalenți cu ceilalți izomeri cu temperaturi de fierbere mai ridicate, eventual egale cu ale α- și β-metilnaftalinei.

În scopul elucidării efectului pe care-l are natura hidrocarburilor aromatice prezente în amestecul aromatic asupra compoziției fazelor, concentrației produselor finale, selectivității, puterii de solvire etc., s-au studiat echilibrele în sisteme cuaternare, la — 25°C, formate din diferite hidrocarburi aromatice monociclice (benzen, toluen, etilbenzen, izopropilbenzen și fracția de diizopropilbenzeni), hidrocarburi aromatice biciclice (naftalină, α-metilnaftalină, fracție de dimetilnaftaline), bioxid de sulf și heptan.

În toate bilanțurile materiale întocmite, pierderile (de circa 1,5 % gr.) au fost incluse în randamentul de extract. În tabelele date, prin rafinat (respectiv extract) cu heptan se înțelege produsul din care s-a îndepărtat numai solventul secundar. Rafinatul (respectiv extractul) fără heptan, reprezintă numai un amestec de hidrocarburi aromatice, din care s-au îndepărtat ambii solvenți. Rațiile de solvenți sînt întotdeauna exprimate prin raportul în greutate față de amestecul supus extracției.

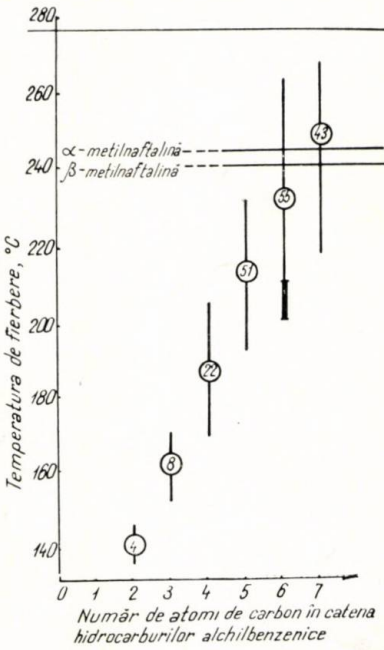


Fig. 1. Limitele de fierbere ale izomerilor hidrocarburilor alchilbenzenice în funcție de numărul atomilor de carbon din catenă:

O: numărul de izomeri luat în considerare;
—: domeniul de fierbere al fracției folosite.

1. Rația de solvent principal (bioxid de sulf)

Extracțiile s-au efectuat la temperatura de — 25°C, variindu-se între 2/1 și 9/1 rația de bioxid de sulf/amestec aromatic, la rații constante de solvent secundar. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 2.

Din aceste date se constată că mărirea rației de bioxid de sulf, cu menținerea constantă a celei de *n*-heptan, provoacă următoarele efecte:

— în soluția de rafinat concentrația de bioxid de sulf, de α-metilnaftalină și de diizopropilbenzeni scade, iar aceea de heptan crește;

— în soluția de extract concentrația α-metilnaftalinei, diizopropilbenzenilor și a heptanului scade, iar aceea a bioxidului de sulf crește;

— concentrația α-metilnaftalinei în rafinat scade, iar în extract, la rații mici de heptan, crește, trece printr-un maxim și apoi scade; la rații mari de heptan, concentrația α-metilnaftalinei scade continuu;

— randamentul de rafinat scade, iar recuperarea α-metilnaftalinei crește;

— selectivitatea crește atît în cazul separării hidrocarburilor aromatice monociclice de cele aromatice biciclice (β), cît și în cazul separării aromaticelor totale de heptan (β′) (fig. 2).

2. Rația de solvent secundar (heptan)

Rezultatele obținute sînt prezentate tot în tabela 2. Mărirea rației de heptan, la rație constantă de bioxid de sulf, are următoarele consecințe:

— în soluția de rafinat, concentrația de bioxid de sulf, de diizopropilbenzeni și α-metilnaftalină scade, iar aceea de heptan crește;

— în soluția de extract, concentrația de α-metilnaftalină, de diizopropilbenzeni și de heptan scade, iar aceea de bioxid de sulf crește;

— concentrația de α-metilinaftalină în rafinat și extract crește;

— randamentul de rafinat crește, iar recuperarea α-metilnaftalinei scade;

— selectivitatea crește atît în cazul separării hidrocarburilor aromatice monociclice de cele aromatice biciclice (β), cît și în cazul separării aromaticelor totale de heptan (β′), (fig. 3).

3. Temperatura de extracție

S-au făcut extracții la —20, —25 și —30°C, folosind o rație constantă de heptan/amestec aromatic, și anume 2/1, iar rația de bioxid de sulf s-a variat de la 2/1 la 6/1. Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 3. De aici se constată că scăderea temperaturii de extracție produce efecte mici, și anume:

— în soluția de rafinat conținutul de bioxid de sulf și de α-metilnaftalină scade, iar acela de diizopropilbenzeni și heptan crește:

— în soluția de extract concentrația de α-metilnaftalină, de diizopropilbenzeni și de heptan scade, iar aceea de bioxid de sulf crește;

— concentrația de α-metilnaftalină în rafinat scade, iar în extract crește;

— atît randamentul de rafinat cît și recuperarea aromaticelor cresc;

— ca urmare a scăderii concentrației dizolvatului în soluția de extract cresc atît selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice monociclice alchilate de cele aromatice biciclice (β) cît și selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′) (fig. 4).

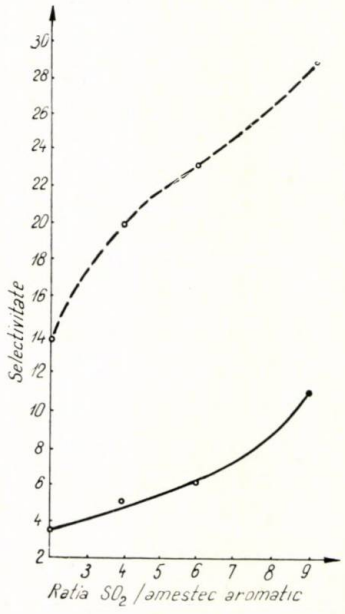


Fig. 2. Variația selectivităților β și β′, cu rația de solvent principal, rația de heptan/amestec aromatic fiind 2/1:

——— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de fracția de diizopropilbenzeni (β); — — — selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′).

Tabela 2

INFLUENȚA RAȚIEI DE SOLVENT PRINCIPAL (BIOXID DE SULF) ȘI A CELEI DE SOLVENT SECUNDAR (HEPTAN)

Sistemul: α-metilnaftalină (α-mN) — diizopropilbenzeni (DIPB) — heptan(H) — bioxid de sulf
Amestec aromatic: 50% gr. α-metilnaftalină + 50% gr. diizopropilbenzeni
Extracții discontinue, la −25°C.

Rație H/ (α-mN + DIPB), g	Rație SO_2/ (α-mN + DIPB), g	Soluție rafinat				Rafinat		Soluție extract				Extract			Randamente, %gr.,					Coeficient de distribuție		Selectivitate β între α-mN și DIPB	Coeficient de disrtibuție		Selectivitate, β′ între aromatice totale și heptan
						cu H	fără H					cu H	fără H		cu H			fără H							
		SO_2, %gr.	α-mN, %gr.	DIPB, %gr.	H, %gr.	aromatice totale, %gr.	α-mN, %gr.	SO_2, %gr.	α-mN, %gr.	DIPB, %gr.	H, %gr.	aromatice totale, %gr.	α-mN, %gr.	recuperare α-mN, %gr.	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract*	α-mN, m	DIPB, n		aromatice totale, m′	heptan n′	
1/1	2/1	25,9	9,3	16,6	49,2	35,0	36,1	70,4	14,7	9,2	5,7	80,8	61,5	65,9	67,0	31,0	2,0	46,5	53,5	1,58	0,556	2,80	0,920	0,119	7,90
	4/1	23,9	6,7	16,1	53,3	30,0	29,5	83,0	8,9	5,4	2,7	84,0	62,0	77,0	63,0	35,3	1,7	37,8	62,2	1,33	0,335	3,96	0,628	0,0506	12,4
	6/1	19,3	3,4	12,9	64,4	20,2	20,8	85,7	6,8	5,0	2,5	82,5	57,7	91,2	52,0	46,1	1,9	21,0	79,0	2,00	0,387	5,17	0,724	0,0389	18,6
	9/1	16,0	1,53	10,9	71,57	14,8	12,1	89,2	4,96	3,8	2,04	80,4	56,9	98,0	46,0	51,3	2,0	13,6	86,4	3,24	0,348	9,30	0,696	0,0286	24,4
2/1	2/1	22,5	8,85	12,35	56,30	27,3	41,7	77,0	13,45	5,75	3,8	83,5	70,0	41,2	88,0	10,4	1,6	70,5	29,5	1,52	0,466	3,26	0,905	0,0675	13,4
	4/1	19,8	6,0	12,3	61,9	22,8	32,9	85,8	8,55	3,60	2,05	85,5	70,5	63,9	82,0	16,4	1,6	55,0	45,0	1,43	0,293	4,88	0,660	0,033	20,0
	6/1	17,4	3,6	11,0	68,0	17,7	24,7	88,1	6,55	3,35	2,00	83,1	66,0	80,0	75,0	23,4	1,6	39,2	60,8	1,82	0,305	5,97	0,677	0,0294	23,1
	9/1	15,0	1,52	9,8	73,68	13,3	13,5	90,5	4,94	2,8	1,76	81,6	64,0	92,5	70,0	28,3	1,7	27,9	72,1	3,25	0,286	11,30	0,684	0,0238	28,7
4/1	2/1	17,7	6,5	7,9	67,9	17,5	45,1	81,0	12,6	3,80	2,60	86,5	77,0	24,3	96,3	2,1	1,6	84,2	15,8	1,94	0,482	4,08	1,138	0,0384	29,6
	4/1	15,5	4,3	7,7	72,5	14,2	35,8	87,5	8,15	2,60	1,75	86,0	76,0	53,2	92,0	6,2	1,8	65,0	35,0	1,89	0,338	5,60	0,895	0,0242	37,0
	6/1	13,6	2,70	7,15	76,55	11,4	27,3	90,0	6,2	2,17	1,63	83,7	74,0	73,2	88,2	20,3	1,5	50,5	49,5	2,29	0,304	7,55	0,850	0,0213	40,0
	9/1	12,5	1,4	6,75	79,35	9,3	17,2	92,0	4,7	1,9	1,4	82,3	71,5	86,0	85,5	12,8	1,7	40,0	60,0	3,36	0,281	12,0	0,815	0,0177	46,2
6/1	2/1	14,4	4,76	5,74	73,1	12,5	45,4	82,0	12,4	3,3	2,3	87,0	78,6	23,8	97,5	1,0	1,5	84,8	15,2	2,60	0,575	4,57	1,490	0,0314	47,6
	4/1	13,6	3,3	5,8	77,3	10,5	36,2	88,8	7,45	2,2	1,55	86,4	77,3	49,8	94,7	3,7	1,6	68,0	32,0	2,26	0,380	6,00	1,06	0,0200	53,0
	6/1	12,3	2,2	5,45	80,05	8,7	28,8	90,7	5,95	1,88	1,47	84,2	76,0	67,8	92,5	5,9	1,6	55,5	44,5	2,7	0,345	7,85	1,02	0,0184	55,5
	9/1	11,6	1,05	4,85	82,5	6,8	17,6	92,5	4,57	1,63	1,30	83,8	73,5	84,5	90,0	9,2	0,8	42,3	57,3	4,35	0,337	12,8	1,03	0,0158	65,0

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 1,5% gr.).

Tabela 3

INFLUENȚA TEMPERATURII DE EXTRACȚIE

Sistemul: α-metilnaftalină (α-mN) — diizopropilbenzeni (DIPB) — heptan (H) — bioxid de sulf

Amestec aromatic: 50% gr. α-metilnaftalină + 50% gr. diizopropilbenzeni

Extracții discontinue, la o rație constantă heptan/materie primă, de 2/1

Temperatura, °C	Rație SO_2/ (α-mN + DIPB), gr.	Soluție rafinat				Rafinat		Soluție extract				Extract			Randamente, % gr.					Coeficient de distribuție		Selectivitate între α-mN și DIPB, β	Coeficient de distribuție		Selectivitate între aromatice totale și heptan,
						cu H	fără H					cu H	fără H		cu H			fără H							
		SO_2,	α-mN,	DIPB,	H	aromatice totale,	α-mN,	SO_2,	α-mN,	DIPB,	H,	aromatice totale,	α-mN,	recuperare α-mN,	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract *	α-mN,	DIPB,		aromatice totale,	heptan	
		%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	% gr.	%gr.	%gr.						m	n		m′	n′	β′
	2/1	23,4	8,85	12,3	55,45	27,6	41,9	76,0	13,65	6,05	4,3	82,1	69,3	41,0	87,5	10,9	1,6	70,0	30,0	1,55	0,492	3,16	0,930	0,0775	12,0
−20	4/1	20,5	6,1	12,2	61,2	23,1	33,3	85,2	8,75	3,7	2,35	84,9	69,9	63,4	81,6	17,0	1,4	54,5	45,5	1,44	0,303	4,75	0,681	0,0385	17,8
	6/1	18,2	3,60	10,9	67,3	17,8	24,9	87,8	6,6	3,5	2,1	82,5	65,4	79,5	74,4	24,2	1,4	38,6	61,4	1,84	0,321	5,74	0,695	0,0313	22,1
	2/1	22,5	8,85	12,35	56,3	27,3	41,7	77,0	13,45	5,75	3,8	83,5	70,0	41,2	88,0	10,4	1,6	70,5	29,5	1,52	0,466	3,26	0,905	0,0675	13,4
−25	4/1	19,8	6,0	12,3	61,9	22,8	32,9	85,8	8,55	3,6	2,05	85,5	70,5	63,9	82,0	16,4	1,6	55,0	45,0	1,43	0,293	4,88	0,660	0,0330	20,4
	6/1	17,4	3,6	11,0	68,0	17,7	24,7	88,1	6,55	3,35	2,00	83,1	66,0	80,0	75,0	23,4	1,6	39,2	60,8	1,82	0,305	5,97	0,677	0,0294	23,1
	2/1	21,3	3,85	12,55	57,3	27,1	41,5	78,7	12,60	5,3	3,4	84,0	70,6	41,4	88,5	9,8	1,7	71,2	28,8	1,42	0,422	3,36	0,838	0,0594	14,1
−30	4/1	18,9	6,0	12,35	62,75	22,6	32,7	86,6	8,2	3,35	1,85	86,2	71,1	64,1	82,6	15,7	1,7	55,2	44,8	1,37	0,272	5,03	0,630	0,0279	22,5
	6/1	16,3	3,6	11,1	69,0	17,6	24,4	88,4	6,5	3,25	1,85	84,2	66,7	81,1	75,6	22,7	1,7	39,4	60,6	1,80	0,294	6,12	0,663	0,0268	24,7

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 1,5% gr.).

4. Concentrația hidrocarburilor biciclice în amestecul aromatic

În vederea stabilirii influenței concentrației hidrocarburii biciclice în amestecul aromatic, s-au supus extracției la — 25°C amestecuri de compoziții diferite de α-metilnaftalină și fracție de diizopropilbenzeni. Rația de heptan a fost de 2/1, iar cea de bioxid de sulf de 4/1 și 6/1. Rezultatele obținute sînt arătate în tabela 4.

Din această tabelă se constată că mărirea concentrației de α-metilnaftalinei în amestecul aromatic, produce următoarele efecte:

— în soluție de rafinat conținutul de bioxid de sulf și de diizopropilbenzeni scade, iar acela de α-metilnaftalină și de heptan crește;

— în soluția de extract concentrația de α-metilnaftalină și de heptan crește, iar aceea de diizopropilbenzeni și de bioxid de sulf scade;

— concentrația de α-metilnaftalină în rafinat și extract crește;

— randamentul se rafinat scade, iar recuperarea aromaticelor crește;

—selectivitatea separării α-metilnaftalinei de fracția de diizopropilbenzeni (β) scade, ca urmare a creșterii concentrației hidrocarburilor biciclice în soluția de extract. Selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice totale de heptan (β′) însă crește. Aceasta are loc deoarece, după cum se știe, selectivitatea separării hidrocarburilor aromatice biciclice de cele parafinice este sensibil mai mare decît aceea a separării hidrocarburilor aromatice monociclice alchilate de cele parafinice (fig. 5).

5. Hidrocarburi aromatice monociclice

În cazurile studiate s-a folosit un amestec format din 50% gr. α-metilnaftalină și 50% diferite gr. hidrocarburi aromatice monociclice, utilizîndu-se o rație de bioxid de sulf/amestec aromatic de 4/1 și o rație de *n*-heptan/amestec aromatic de 2/1. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 5.

Din această tabelă se constată că pe măsura creșterii numărului de atomi de carbon în catenele hidrocarburilor aromatice monociclice:

— în soluția de rafinat, conținutul de bioxid de sulf, de α-metilnaftalină și de hidrocarburi aromatice monociclice crește, iar conținutul de heptan scade;

— în soluția de extract, concentrația de α-metilnaftalină, de hidrocarburi aromatice monociclice și de heptan scade, iar aceea de bioxid de sulf crește;

— concentrația aromaticelor totale în rafinat (cu heptan) ca și în extract (cu heptan) crește;

— concentrația α-metilnaftalinei în rafinat scade, iar în extract crește;

— randamentul de rafinat crește, iar recuperarea α-metilnaftalienei scade;

— coeficientul de distribuție al α-metilnaftalinei scade;

— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de hidrocarburile aromatice monociclice (β) crește, ca urmare a creșterii ponderii catenelor parafinoase în aceste hidrocarburi. Totodată, selectivitatea (β) la

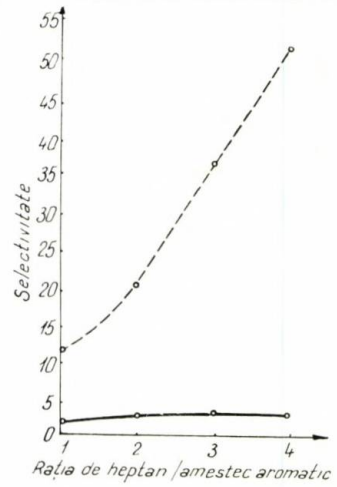


Fig. 3. Variația selectivității cu rația de solvent secundar, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1:
——— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de fracția de diizopropilbenzeni (β); – – – – selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′).

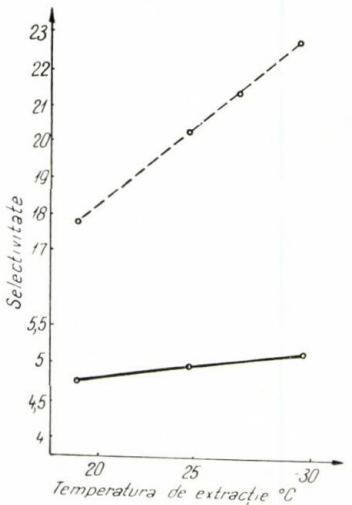


Fig. 4. Variația selectivității cu temperatura de extracție, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1, iar rația heptan/amestec aromatic, 2/1:
——— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de fracția de diizopropilbenzeni (β′); – – – – selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′).

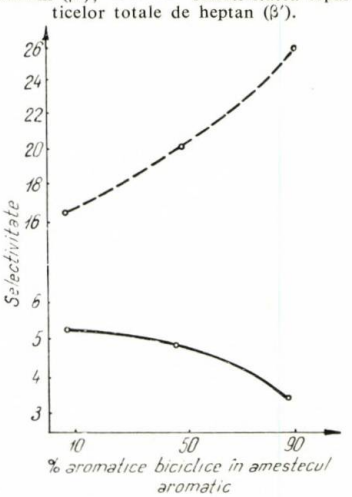


Fig. 5. Variația selectivității, cu concentrația alchilnaftalinelor în amestecul aromatic, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1, iar rația heptan/amestec aromatic, 2/1:
——— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de fracția de diizopropilbenzeni (β); – – – – selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′).

separarea hidrocarburilor aromatice totale de heptan scade (fig. 6).

Fenomenele constatate și menționate se pot înțelege prin scăderea solubilităților reciproce SO_2 — hidrocarbură, cu creșterea numărului de atomi de carbon în catenele hidrocarburilor aromatice monociclice.

Este interesant de remarcat că variația logaritmului selectivității β în funcție de numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburii aromatice monociclice, trasată prin metoda celor mai mici pătrate, este practic liniară (fig. 7), în condițiile de extracție folosite. Liniaritatea constatată arată că efectul izomeriei catenelor este mic în comparație cu acela al numărului de atomi de carbon din catenă.

6. **Hidrocarburi aromatice biciclice**

Pentru stabilirea influenței pe care o au catenele în hidrocarbura aromatică biciclică asupra procesului de separare, s-au supus extracției amestecuri

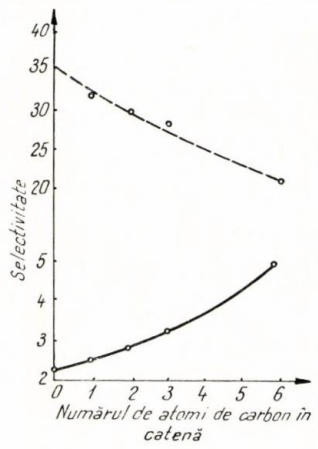


Fig. 6. Variația selectivității cu numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburilor alchilbenzenice, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1, iar rația heptan/amestec aromatic, 2/1:

——— selectivitatea separării α-metilnaftalinei de diferiți alchilbenzeni (β); — — — selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′).

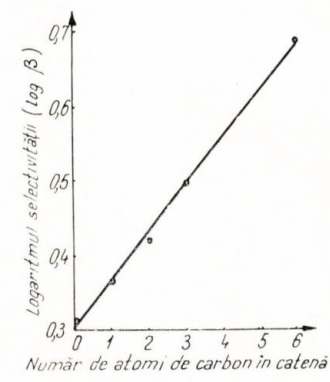


Fig. 7. Variația logaritmului selectivității α-metilnaftalinei (log. β) în funcție de numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburii aromatice monociclice, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1, iar rația heptan/amestec aromatic, 2/1.

Tabela 4

REZULTATE OBȚINUTE LA EXTRACȚIA AMESTECULUI DE α-METILNAFTALINĂ (α-mN) ȘI DIIZOPROPILBENZENI (DIPB) LA −25°C CU BIOXID DE SULF ȘI HEPTAN (H)
RAȚIA H (α-mN + DIPB): 2/1

Mat. primă α-mN, % gr.	Rație SO_2/ (α-mN + DIPB)	Soluție de rafinat				Rafinat			Soluție de extract				Extract			Randamente, % gr.				Coeficient de distribuție		Selectivitate între α-mN și DIPB, β	Coeficient de distribuție		Selectivitate între aromatice totale și heptan, β′
		SO_2,	α-mN,	DIPB,	H,	cu H	fără H		SO_2,	α-mN,	DIPB,	H,	cu H	fără H		cu H			fără H	α-mN,	DIPB,		aromatice totale,	heptan	
						aromatice totale,	α-mN,						aromatice totale,	α-mN,	recuperare α-mN,	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract *)	m	n		m′	n′	
		% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.		% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.	% gr.										
10	4/1	20,4	1,1	20,6	57,9	27,2	5,1		90,3	1,8	6,6	1,3	87,0	21,5	61,7	88,0	10,6	1,4	70,5	29,5	1,64	0,32	5,12	0,377	0,022	16,7
	6/1	18,1	0,62	18,0	63,28	22,8	3,3		91,5	1,3	5,9	1,3	84,6	18,0	79,4	82,0	16,3	1,7	55,3	44,7	2,10	0,327	6,42	0,385	0,0206	18,7
50	4/1	19,8	6,0	12,3	61,9	22,8	32,9		85,8	8,55	3,6	2,05	85,5	70,5	63,9	82,0	16,4	1,6	55,0	45,0	1,43	0,293	4,88	0,66	0,032	20,0
	6/1	17,4	3,6	11,0	68,0	17,7	24,7		88,1	6,55	3,35	2,00	83,1	66,0	80,0	75,0	23,4	1,6	39,2	60,8	1,82	0,305	5,97	0,677	0,0294	23,1
90	4/1	19,0	10,2	2,25	68,55	15,3	81,6		81,2	14,5	0,95	3,35	82,5	94,2	70,5	72,0	26,3	1,7	32,4	67,6	1,41	0,42	3,36	1,24	0,049	25,3
	6/1	16,8	7,3	2,1	73,8	11,3	78,0		85,2	11,1	0,8	2,9	81,0	93,1	80,4	67,5	31,0	1,5	22,8	77,2	1,52	0,38	4,0	1,27	0,0393	32,4

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 1,5% gr.).

Tabela 5

REZULTATE OBȚINUTE LA EXTRACȚIA LA −25°C A AMESTECULUI DE α-METILNAFTALINĂ (α -mN) ȘI HIDROCARBURI AROMATICE MONOCICLICE (Am) CU BIOXID DE SULF ȘI HEPTAN (H)

Amestec aromatic : 50% αmN + 50% Am
Rația SO_2/ (αmN + Am): 4/1
Rația H /(αmN + Am): 2/1

Amestecul	Soluție de rafinat				Rafinat,		Soluție de extract				Extract			Randamente, %gr.				Coeficient de distribuție		Selectivitate între α-mN și alchilbenzenice,	Coeficient de distribuție		Selectivitate între aromatice totale și heptan,
					cu H	fără H					cu H	fără H		cu H		fără H							
	SO_2,	αmN,	Am,	H,	aromatice totale,	α-mN,	SO_2	αmN,	Am,	H,	aromatice totale,	αmN,	recuperare αmN,	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract *),	α-mN,	Am,	β	aromatice totale,	heptan,	β′
	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	% gr.						m	n		m′	n′	
Benzen—α-mN	18,2	3,63	6,27	71,8	12,1	36,3	79,4	9,4	7,75	3,45	83,1	54,7	82,0	69,5	29,0	1,5	25,1	74,9	2,59	1,24	2,09	1,730	0,048	36,0
Toluen—α-mN	18,4	3,65	6,8	71,15	12,8	35,0	79,6	9,35	7,60	3,45	83,3	55,3	81,1	70,0	28,2	1,8	26,5	73,5	2,56	1,11	2,31	1,615	0,049	33,0
Etilbenzen—α-mN	18,6	4,10	7,9	69,4	14,8	34,2	80,7	9,25	6,90	3,15	83,6	57,3	78,2	72,1	25,9	2,0	31,5	68,5	2,26	0,86	2,61	1,34	0,046	29,2
Izopropilbenzeni—α-mN	18,9	4,45	8,95	67,7	16,5	33,4	82,0	9,20	5,9	2,9	83,9	60,8	76,5	74,5	23,9	1,6	37,0	63,0	2,07	0,65	3,14	1,13	0,043	26,4
Diizopropilbenzeni—α-mN	19,8	6,0	12,3	61,9	22,8	32,9	85,8	8,55	3,60	2,05	85,5	70,5	63,9	82,0	16,4	1,6	55,0	45,0	1,43	0,293	4,88	0,66	0,033	20,0

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 1,5% gr.).

formate din 90% fracție de diizopropilbenzeni și 10% diferite hidrocarburi biciclice (naftalină, α-metilnaftalină și fracție de dimetilnaftalină). Deoarece naftalina la temperatura de lucru de −25°C are o solubilitate limitată în solvenții folosiți, nu s-a putut lucra cu amestecuri mai bogate în hidrocarburi biciclice.

Rația de bioxid de sulf a fost variată de la 4/1 la 6/1, iar cea de heptan a fost menținută constantă la 2/1. Rezultatele obținute se prezintă în tabela 6.

Din examinarea acestor date se constată că creșterea numărului de atomi de carbon în catenele hidrocarburii aromatice biciclice aduce următoarele efecte:

— în soluția de rafinat, conținutul de bioxid de sulf, de diizopropilbenzeni și de hidrocarburi aromatice biciclice crește, iar acela de heptan scade;

— în soluția de extract, concentrația de diizopropilbenzeni, de hidrocarburi aromatice biciclice și de heptan scade, iar de bioxid de sulf crește;

— concentrația de aromatice totale în rafinat (cu heptan), ca și în extract (cu heptan) crește;

— concentrația hidrocarburilor aromatice biciclice în rafinat crește, iar în extract scade;

— randamentul de rafinat crește, iar recuperarea hidrocarburilor aromatice biciclice scade;

— coeficientul de distribuție al alchilnaftalinelor scade;

— selectivitatea separării alchilnaftalinelor de fracția de diizopropilbenzeni (β) scade datorită creșterii ponderii catenelor parafinoase în aceste hidrocarburi. Totodată, selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β′) scade (fig. 8).

Fenomenele menționate sînt concordante cu acelea arătate la influența catenelor parafinice în hidrocarburile aromatice monociclice și pot fi înțelese pe aceleași considerente.

Variația logaritmului selectivității acestei separări în funcție de numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburilor aromatice biciclice este practic liniară (dar inversă ca sens față de aceea constatată la separarea α-metilnaftalinei de diferite hidrocarburi alchibenzenice) cînd rația de bioxid de sulf este de 6/1 (fig. 9). La rația 4/1, punctele arată o mică abatere de la liniaritate, dar acestea se situează în limita erorilor experimentale posibile (dreapta s-a trasat cu ajutorul metodei celor mai mici pătrate).

Din examinarea datelor prezentate în această lucrare se desprind următoarele considerații practice mai importante pentru procesul studiat:

— separarea hidrocarburilor aromatice monociclice de o anumită hidrocarbură biciclică este cu atît mai dificilă (selectivitate mai mică) cu cît numărul atomilor de carbon în catenele hidrocarburii monociclice este mai mic. În schimb, rațiile de solvent necesare sînt mai mici;

— separarea unei hidrocarburi aromatice monociclice date de hidrocarburile aromatice biciclice este cu atît mai dificilă (selectivitatea mai mică) cu cît numărul de atomi de carbon în catenele hidrocarburii biciclice este mai mare și necesită rații mai mari de solvent.

Tabela 6

REZULTATE OBȚINUTE LA EXTRACȚIA LA −25°C A AMESTECULUI DE HIDROCARBURI AROMATICE BICICLICE (A_b) ȘI DIIZOPROPILBENZENI (DIPB) CU BIOXID DE SULF ȘI HEPTAN (H)

Amestec aromatic: 10% A_b + 90% DIPB
Rație H/(A_b + DIPB): 2/1

Amestecul	Rație SO_2/(A_b + DIPB)	Soluție de rafinat				Rafinat		Soluție de extract				Extract			Randamente, %gr.					Coeficient de distribuție		Selectivitate între alchilnaftaline și DIPB,	Coeficient distribuție		Selectivitate între aromatice totale și heptan,
		SO_2	A_b,	DIPB,	H,	cu H	fără H	SO_2	A_b	DIPB,	H,	cu H	fără H		cu H			fără H		A_b,	DIPB,		aromatice totale, m'	heptan,	
						aromatice totale,	A_b					aromatice totale	A_b	recuperare, A_b,	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract *	m	n	β		n'	β'
		%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.	%gr.											
Naftalină — diizopropilbenzeni	4/1	9,9	0,8	20,2	59,1	26,2	3,8	89,4	2,0	7,1	1,5	86,1	21,9	73,0	86,9	11,5	1,6	33,2	66,8	2,50	0,35	7,15	0,433	0,0254	17,0
	6/1	17,8	0,4	17,3	64,5	21,5	2,3	90,8	1,40	6,30	1,5	83,7	18,4	90,0	79,9	18,3	1,8	49,0	51,0	3,50	0,364	9,60	0,442	0,0232	18,9
α-metilnaftalină-diizopropilbenzeni	4/1	20,4	1,1	20,6	57,9	27,2	5,1	90,3	1,8	6,6	1,3	87,0	21,5	61,7	88,0	10,6	1,4	29,5	70,5	1,64	0,32	5,12	0,377	0,022	16,7
	6/1	18,1	0,62	18,0	63,28	22,8	3,3	91,5	1,3	5,9	1,3	84,6	18,0	79,4	82,0	16,3	1,7	44,7	55,3	2,10	0,327	6,42	0,385	0,0206	18,4
Dimetilnaftalină-diizoproilbenzeni	4/1	20,9	1,28	20,6	57,22	27,6	5,8	90,7	1,67	6,43	1,2	88,0	20,7	58,8	89,3	9,2	1,5	28,0	72,0	1,30	0,312	4,16	0,360	0,0218	16,4
	6/1	18,7	0,9	18,3	62,1	23,6	4,7	91,9	1,2	5,7	1,2	85,4	17,3	73,6	83,2	15,0	1,7	42,4	57,6	1,34	0,311	4,31	0,358	0,0194	18,4

* Inclusiv pierderi (de ordinul a 1,5% gr.).

Fig. 8. Variația selectivității cu numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburilor alchilnaftalinice, rația SO_2/amestec aromatic fiind 4/1, iar heptan/amestec aromatic, 2/1:
——— selectivitatea separării unor alchilnaftaline de fracția de diizopropilbenzeni (β); – – – – selectivitatea separării aromaticelor totale de heptan (β').

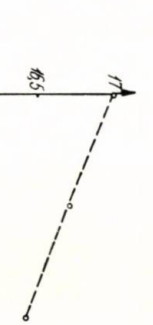


Fig. 9. Variația logaritmului selectivității separării hidrocarburilor aromatice biciclice (log. β) în funcție de numărul de atomi de carbon din catena acestora, rația heptan/amestec aromatic fiind 2/1.

— din punctul de vedere al concentrației α-metilnaftalinei în materia primă, rezultă că cu cît aceasta este mai mare, cu atît trebuie utilizate rații mai mari de solvenți pentru obținerea unei anumite purități a produselor, iar eficacitatea extractorului trebuie să fie mai mare (ca urmare a scăderii selecvității); recuperarea hidrocarburilor aromatice biciclice este însă mai mare.

Bibliografie

1. Alders, L. Liquid – Liquid Extraction, Theory and Laboratory Practice, Elsevier, Netherland, 1959.
2. Grigoriu, D., Ilea, M., Ceianu, M., Despa, St., Măzăreanu, L. și Popescu, R. În: Petrol și Gaze, **16**, nr. 1, 1965, p. 43.
3. Henty J. C., Mc. Manamey, J. W. și Prince, H. G. R., În: J. Appl. Chem., nr. 4, april. 1964, p. 148.
4. Hunter, G. T., În: IEC, **34**, nr. **8**, 1942, p. 963.
5. Hutton, G. D. În: Petroleum Refiner, **43**, nr. **8**, 1964, p. 138.
6. Rașeev, S. și Istrati, S. Constante fizice principale ale hidrocarburilor și ale unor compuși organici, Editura tehnică, București, 1964.
7. Treybal, E. R. Liquid Extraction, Mc. Graw-Hill, New-York, 1963.
8. Wilkinson, W. F. În: C.E.P., **49**, nr. **5**, 1953, p. 257.

T. D. Ionescu şi Gh. Tudorache

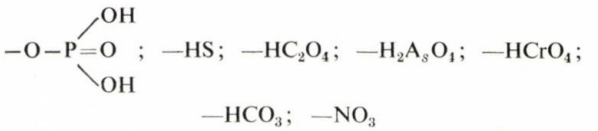
Schimbători de ioni sintetici anorganici

I. SĂRURILE UNOR ACIZI POLIBAZICI CU CATIONI POLIVALENŢI

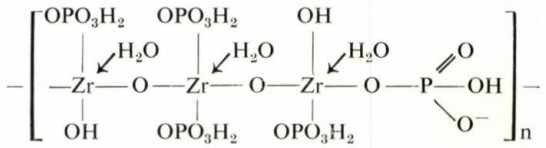
Răşinile schimbătoare de ioni prezintă o serie de neajunsuri, deoarece se alterează la temperaturi mai mari de 150°C, sub influenţa radiaţiilor ionizante şi a agenţilor chimici oxidanţi. Pentru înlăturarea acestor inconveniente, s-au studiat proprietăţile schimbătoare de ioni ale unor săruri obţinute din acizi, polibazici, cum ar fi fosfaţii, arseniaţii, tungstaţii, vanadaţii, boraţii de zirconiu, toriu, titan, staniu, stibiu. Aceste săruri, insolubile, sînt rezistente la temperaturi ridicate şi doze înalte de radiaţii. De asemenea, au fost cercetate şi proprietăţile de schimb ionic ale oxizilor şi hidroxizilor de fier, aluminiu, titan, zirconiu, uraniu, wolfram, staniu, bismut, folosiţi la separarea izotopilor radioactivi, la dezactivarea apelor reziduale din industriile radiochimice şi la concentrarea microcantităţilor de radioelemente.

Schimbători de ioni pe bază de zirconiu

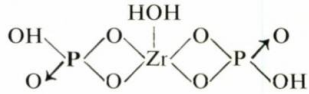
Este cunoscut faptul că ionii de zirconil (ZrO^{2+}) în soluţii apoase formează lanţuri (-Zr-O-Zr-O-Zr-O-), ale căror valenţe libere pot fi satisfăcute cu radicali acizi, care determină proprietăţile de schimb ionic ale produsului obţinut. Amphlett [1, 2, 3] şi Bresler [4] au studiat obţinerea şi proprietăţile polimerilor de zirconiu, cu următoarele grupe active:



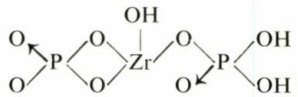
Dintre aceşti schimbători de ioni, cel mai studiat a fost fosfatul de zirconil (ZrP). Deşi folosirea ZrP ca sorbent selectiv este cunoscută din anul 1943, interesul pentru această sare a început să se manifeste în mod deosebit din anul 1956, după publicarea lucrărilor lui Kraus [5, 6] şi Amphlett. ZrP poate fi preparat fie prin precipitarea cu acid fosforic sau cu soluţii de fosfaţi solubili, din soluţii acide care conţin săruri de zirconiu (azotat, sulfat, clorură), fie prin tratarea oxidului de zirconiu sau a zirconiului metalic cu acid fosforic. ZrP este o sare greu solubilă, cu o compoziţie determinată de raportul P/Zr, care depinde de condiţiile de precipitare şi influenţează proprietăţile de schimb ionic. Pentru obţinerea unui produs bogat în fosfor sînt necesare soluţii suficient de concentrate pentru precipitare, un mediu puternic acid şi un exces de acid fosforic. Starea fizică a ZrP, preparat prin precipitare, variază în funcţie de metoda folosită, distingîndu-se două tipuri principale. O formă microcristalină, în care raportul dintre fosfor şi zirconiu este aproximativ 2:1 [corespunzător fosfatului biacid de zirconil $ZrO(H_2PO_4)_2$ se obţine adăugînd lent reactivii (soluţie de azotat de zirconil şi acid fosforic) într-o soluţie diluată de acid sulfuric, încălzită şi bine agitată [7]. Precipitarea lentă în condiţii cînd nici unul dintre reactivi nu depăşeşte mult pe celălalt duce la obţinerea ZrP cu o structură microcristalină, care poate fi presat fără adaos de liant şi apoi granulat [8]. Atunci cînd reactivii se amestecă repede, la temperatura camerei, are loc o precipitare rapidă, formîndu-se un precipitat gelatinos, care se spală bine prin decantare, se filtrează şi se usucă uşor. Produsul final este amorf, opac, de culoare albă, sau sticlos şi transparent, prezentîndu-se sub formă de granule. Produsele dure, sticloase, se formează din soluţii de zirconiu diluate; iar din soluţii concentrate rezultă compuşi care au un aspect asemănător cretei. În general, produsele formate prin precipitarea rapidă au raportul P/Zr mai mic decît 2:1 [9]. Vesely şi Pekarek [10] au arătat că chiar atunci cînd fosfatul este în exces, compoziţia produsului depinde de condiţiile de preparare. În cazul folosirii Na_3PO_4 ca precipitant, raportul PO_4/Zr în produsul preparat din $ZrOCl_2$ în 0,1 *n* HCl a fost de numai 0,69, în comparaţie cu 1,29 pentru precipitarea cu H_3PO_4 din $ZrOCl_2$ în 0,1 *n* HCl, ambele soluţii avînd un raport (PO_4/Zr) de 1,5. Precipitarea cu H_3PO_4, dintr-o soluţie de $ZrOCl_2$ în 6 *n* HCl, a dat un produs în care PO_4/Zr nu a depăşit 1,66, în timp ce în absenţa HCl, raportul a fost de 1,86 şi a putut fi mărit pînă la 2 prin tratarea, la 60°C, cu H_3PO_4 20%, urmată de spălarea cu apă pînă la o reacţie negativă pentru fosfat. Baetsle şi Pelsmaekers [11] au obţinut precipitate prin amestecarea soluţiilor de $ZrOCl_2$ şi H_3PO_4, în care s-a variat raportul P/Zr de la 0,9 pînă la 3. Pentru produsele amorfe s-a propus următoarea formulă structurală:



Autorii consideră că, în mediu acid, se poate schimba numai un ion de hidrogen din grupa fosfat, iar capacitatea de schimb teoretică este egală cu 4,56 mechiv./g. În mediu alcalin, prin participarea la schimb şi a ionilor de hidrogen din grupele hidroxil, capacitatea creşte la 6,84 mechiv./g. În alte lucrări [12, 13] prin schimbarea sistematică, în amestecul iniţial, a raportului dintre sarea de zirconiu şi acid fosforic, au fost obţinute precipitate în care raportul P/Zr a variat în intervalul de la 2 la 1/6. Mostrele de ZrP, de compoziţii diferite, se deosebesc nu numai prin capacitatea de schimb, dar şi prin caracterul acid al grupelor fosfat, ZrP se poate prepara şi prin încălzirea zirconiului metalic cu H_3PO_4 la 230°C, sau prin acţiunea acidului fosforic asupra bioxidului de zirconiu [14]. În lucrarea lui Clearfield şi Stynes [15] se comunică despre obţinerea ZrP cristalin. Spre deosebire de cercetătorii precedenţi, autorii afirmă că ZrP cristalin este fosfat de zirconiu, cu formula $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$, şi nu fosfat de zirconil. Părerea lor despre structură se bazează pe studierea pierderii în greutate a ZrP la încălzire; o moleculă de apă se elimină la 100°C. Între 260 şi 350°C, ZrP pierde toată apa şi trece, printr-o fază intermediară, în pirofosfat. S-a dovedit că ZrP îşi menţine capacitatea de schimb ionic în procesul uscării dacă nu este depăşită temperatura de 300°C [16, 17]. La o temperatură mai mare, are loc o schimbare importantă a capacităţii de schimb, însoţită de o pierdere ireversibilă de apă şi formarea structurii —P—O—P—. Nancollas şi Pekarek [18], pentru ZrP cu structură cristalină, au propus formula:



iar pentru cel cu structură semicristalină formula:



Date amănunţite cu privire la dependenţa capacităţii de schimb de temperatura de uscare a probei se găsesc în lucrarea lui Alberti şi Conte [19]. Conform cercetărilor termogravimetrice ale fosfatului de zirconil [20, 21], apa conţinută în el se împarte în: apă de adsorbţie, care se elimină în primul rînd la încălzire, apă de coordinaţie, legată de atomul de zirconiu, şi apă legată chimic, care se pierde la trecerea fosfatului de

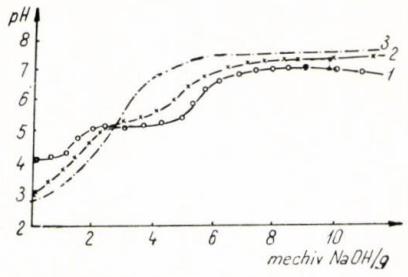


Fig. 1. Curbele de titrare ale fosfatului de zirconiu:
1 — ZrP cristalin; *2* — ZrP semicristalin; *3* — ZrP amorf.

zirconil în pirofosfat. Curba de titrare a ZrP, cu structură amorfă, arată o comportare acidă monofuncțională, spre deosebire de produsele cristaline, care dau curbe ce indică o comportare polifuncțională (fig. 1). În soluții slab acide și neutre, ZrP este stabil, iar în soluții puternic alcaline se observă hidroliza, care duce la înlocuirea parțială a grupelor fosfat cu cele hidroxil [22]. K r a u s și F i l l i p s au studiat, pentru prima oară, proprietățile de schimb ionic ale ZrP în raport cu cationii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, fier și aluminiu. A m p h l e t t cu colaboratorii săi au stabilit pe ZrP în forma-H următoarea scară a selectivității:

$$Li < Na < K;\ NH_4 < Rb < Cs;\ Mg < Ca < Sr < Ba.$$

Pe o coloană umplută cu ZrP [23] s-a cercetat capacitatea de adsorbție prin schimb ionic a produselor rezultate în urma dezagregării radioactive (U, Cr, Sr, Y, Ce, Ru, Nb, Zr). S-a încercat separarea plutoniului, uraniului și a altor produse de fisiune din soluții de acid azotic și au fost calculați coeficienții de distribuție pe baza cărora au fost găsite condițiile optime de separare. B a e t s l e și H u y s [24] pe probe cu un raport molar P/Zr = 1,67 au studiat starea de echilibru pentru schimbul:

$$Cs^+ — H^+,\ Rb^+ — H^+,\ Sr^{2+} — H^+,\ Eu^{3+} — H^+,\ Cs^+ — NH_4^+$$
$$Sr^{2+} — Na^+,\ Sr^{2+} — NH_4^+,\ Na^+ — H^+,\ K^+ — H^+,\ Ca^{2+} — H^+$$
$$\text{și } Sr^{2+} — H^+.$$

Pe ZrP în forma — NH_4 [25] s-a cercetat echilibrul de schimb ionic pentru ionii metalelor alcaline (Na^+, K^+, Li^+) la diferite temperaturi (0, 25, 60, 90°C) și s-a stabilit că coeficienții de selectivitate pentru schimburile $Li^+ — NH_4^+$; $Na^+ — NH_4^+$; $K^+ — NH_4^+$ se modifică rapid la variația compoziției ionitului și a temperaturii. În literatura de specialitate există și alte lucrări dedicate studierii stării de echilibru a proceselor de schimb ionic, care decurg în prezența fosfatului de zirconil [26, 27, 28, 29, 30]. Într-o serie de lucrări se arată rezultatele obținute pentru separările: Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ [31, 32] Sr^+ și Cs^+ [33, 34], Cs^+ și Ba^{2+} [35], Ag^+ și Cu^{2+} [36], Sr^+ și Y^3 [37], UO_2^{2+} de produsele sale de fisiune ^{137}Cs, ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{144}Ce, [38], Pu^{4+} de UO_2^{2+} și de alte produse [39]. În literatura de specialitate există lucrări în care se studiază proprietățile electrochimice ale ZrP [40, 41].

Alți schimbători de ioni pe bază de zirconiu

În anul 1956 K r a u s și colaboratorii săi au sintetizat și au cercetat proprietățile de schimb ionic ale wolframatului de zirconiu (ZrW). Ei au reușit să obțină precipitate cu un raport molar W/Zr = 3/1, prin amestecarea unei soluții de oxiclorură de zirconil cu o soluție de acid clorhidric, în care era dizolvat wolframatul de sodiu (pH = 1,2). Precipitatele au fost spălate cu apă pînă la reacție neutră, apoi au fost uscate la 25, 80 și 150°C. Ridicarea temperaturii de uscare a dus la înrăutățirea proprietăților de schimb ionic. Pentru proba uscată la temperatura camerei, capacitatea de schimb a fost de 0,5 mechiv. Cs^+/g. Pe mostra obținută de ZrW, s-a efectuat separarea metalelor alcaline (Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) folosindu-se pentru eluare soluții de NH_4Cl de concentrații diferite.

Ca schimbător de ioni anorganic a fost propus și selenitul de zirconiu (ZrSe), obținut din soluțiile de HNO_3 2 m ale H_2SeO_3 și $ZrOCl_2$; precipitatul a fost spălat cu apă pînă la pH = 4 și uscat la temperatura camerei. Pe ZrSe s-a efectuat, în condiții optime, separarea $Ag^+ — Cu^{2+}$; $Cu^{2+} — Au^{3+}$.

Ioniții pe bază de zirconiu: sulfura de zirconil (ZrS), carbonatul de zirconil (ZrC) și zirconil oxalatul (ZrOx) au fost sintetizați și studiați de către B r e s l e r și colaboratorii săi [4]. ZrS a fost preparat prin amestecarea rapidă a soluției de Na_2S cu o soluție de $ZrOCl_2$. Capacitatea de schimb a acestui ionit pentru Na nu este mare și depinde mult de valoarea pH-ului soluției de electrolit. Sulfura de zirconiu manifestă o capacitate de schimb selectivă în special pentru acei cationi care sînt capabili să formeze sulfuri insolubile. A fost efectuată separarea următoarelor perechi de ioni: $Cu^{2+} — Co^{2+}$; $Fe^{3+} — Ca^{2+}$; $Cu^{2+} — Fe^{3+}$. Cromatul de zirconiu (ZrCr) a fost obținut în mod analog cu sulfura. El se poate folosi în intervalul de pH = 2 — 10. Capacitatea de schimb practic nu depinde de pH-ul soluției și corespunde la 0,6 mechiv./g. Pe ZrCr s-a făcut separarea Sr^{2+} și Ca^{2+}. Arseniatul de Zirconiu (ZrAs), preparat în mod similar cu sulfura, posedă proprietăți de schimb în intervalul pH = 0—12. Cu acest schimbător de ioni s-a reușit să se facă o separare bună a Co^{2+} de Ca^{2+}, din soluții diluate (1,25 n Ca^{2+} și 10^{-3} n Co^{2+}). Pentru prepararea ZrOx este necesar ca reactivii să fie luați în raport stoichiometric, deoarece precipitatul care se formează este solubil atît în exces de oxalat, cît și în exces de clorură de zirconil. Pe ZrOx s-a făcut separarea $La^3 — Ca^{2+}$ și a $Co^{2+} — Ca^{2+}$ pentru rapoartele, în soluție, La^{3+}/Ca^{2+} = 1/1 000 și Co^{2+}/Ca^{2+} = 1/10 000.

Carbonatul de zirconil (ZrC) s-a preparat în aceleași condiții ca și ceilalți schimbători de ioni pe bază de zirconiu. Este descompus ușor de către acizi și poate să prezinte interes, în legătură cu proprietățile selective ale grupei carbonat. Pe ZrC se separă bine $Ca^{2+} — Mg^{2+}$. T a y l o r și J e n s e n [42] au propus, pentru adsorbția ionilor de fluor, schimbătorul pe bază de silicat de zirconil (ZrSi). Indicații mai amănunțite despre ZrSi au fost date de N a u m a n [43], care l-a preparat din soluții de silicat de sodiu și oxiclorură de zirconil acidulate cu acid clorhidric.

K r a u s și F i l i p s [44] au citat antimoniatul de zirconiu obținut prin coprecipitarea Zr (IV) și Sb (V) ca schimbători de cationi. Selectivitatea antimoniatului de zirconiu, față de cationii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase și a pămînturilor, rare, este mai bună decît a fosfatului și a tungstatului de zirconiu, care par totuși cei mai promițători compuși dintre cei enumerați. Antimoniatul de zirconiu a fost obținut prin amestecarea unei soluții apoase de oxiclorură de zirconil cu o soluție de pentaclorură de stibiu, în HCl 6—8 n. Precipitatul obținut a fost spălat cu apă, apoi uscat pînă la greutate constantă. S-a studiat influența raportului Sb (V)/Zr (IV) și a temperaturii de uscare (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250°C) [45] asupra proprietăților de schimb ionic ale produselor respective. În figura 2 sînt date curbele de titrare ale probelor de ZrSb, cu compoziția

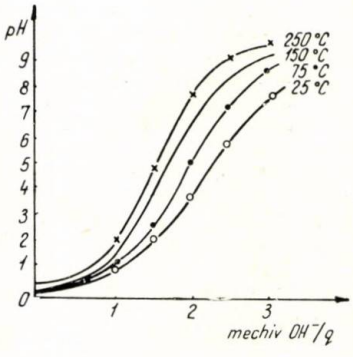


Fig. 2. Curbele de titrare pentru probe de ZrSb uscate la diferite temperaturi.

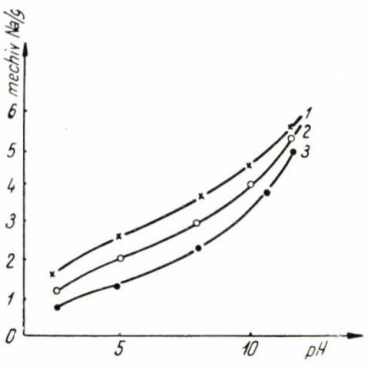


Fig. 3. Variaţia capacităţii de schimb în funcţie de *p*H pentru probe de compoziţii diferite:
1 — Sb/Zr = 3/2; *2* — Sb/Zr = 2,5; *3* — Sb/Zr = 2.

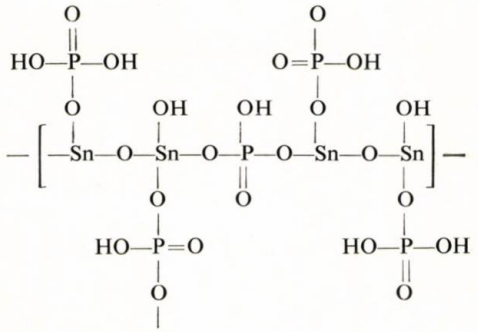
$\frac{Sb(V)}{Zr(IV)} = \frac{3}{1}$, uscate la diferite temperaturi. Se constată că cu cît temperatura de uscare este mai ridicată, cu atît capacitatea de schimb pentru un anumit *p*H este mai mică. Pe de altă parte, o temperatură de uscare ridicată măreşte insolubilitatea produsului şi selectivitatea faţă de diferiţi cationi. Temperatura de uscare pare să joace un rol analog procentului de divinilbenzen conţinut ca agent de reticulare în răşinile de tipul copolimerilor stiren-divinilbenzen sulfonaţi. S-a studiat şi influenţa raportului Sb/Zr asupra proprietăţilor de schimb ionic şi s-a constatat că cei mai buni compuşi sînt aceea care au un conţinut cît mai mare de Sb (V). (fig. 3).

Schimbători de ioni anorganici pe bază de titan

Au fost sintetizaţi şi studiaţi ca schimbători de ioni următorii compuşi ai titanului: fosfatul de titanil, hidrofosfatul de titanil, dihidrofosfatul de titanil, hidroarseniatul de titanil, cromatul de titanil, acidul pertitanic, pertitanatul de potasiu şi oxichinolinatul de titanil [46, 47, 49]. Fosfatul de titanil (TiP) este asemănător ZrP şi se comportă ca un ionit polifuncţional. TiP se prepară din TiO_2 şi $(NH_4)_2SO_4$, în H_2SO_4 98% (raportul $\frac{H_2SO_4}{TiO_2} = 20$ şi $\frac{H_2SO_4}{(NH_4)_2SO_4} = 2$). Amestecul format se încălzeşte treptat sub agitare moderată, pînă la dizolvarea completă a TiO_2, apoi se răceşte pînă la temperatura ambiantă. Prin adăugarea unei soluţii de H_3PO_4 34%, sub agitare rapidă, se formează gelul, care se separă prin filtrare şi se spală cu apă pînă la reacţie neutră (pentru H_2SO_4). Se usucă apoi la temperatura de 30°C. S-au făcut încercări şi pentru obţinerea molibdatului şi wolframatului de titanil. Sărurile de titan cu acizii slabi, ca molibdenic şi wolframic, nu se pot obţine, deoarece hidrolizează complet în soluţii apoase, cu formare de $Ti(OH)_4$. După propunerile autorilor [46], hidroxidul de titan coloidal, în procesul coagulării, sub acţiunea anionilor MoO_4^{2-} şi WO_4^{2-} adsoarbe aceşti anioni, iar precipitatul rezultat nu va fi un hidroxid de titan pur, ci combinaţii ale acestuia cu anionii acizilor care au fost adsorbiţi. Aceste produse pot fi denumite convenţional wolframat şi molibdat de titanil. Pentru obţinerea molibdatului de titanil, s-a dizolvat buretele de titan de puritate mare în H_2SO_4 2n, s-a oxidat Ti (III) la Ti (IV) cu HNO_3, şi s-a adăugat soluţie alcalină de molibdat de amoniu, pînă la reacţie alcalină. Precipitatul s-a tratat cu soluţie 2n KOH şi s-a uscat în aer. Pentru prepararea wolframatului de titanil s-a folosit aceeaşi soluţie de Ti (IV), ca şi în cazul de mai sus, care s-a tratat ca un amestec de K_2WrO_4 şi KOH; precipitatul format a fost separat şi uscat la aer. Pe diferiţii schimbători de ioni pe bază de titan s-a studiat adsorbţia ionilor Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, din soluţiile pure ale sulfaţilor respectivi, pentru a se elimina influenţa diferiţilor anioni asupra capacităţii de schimb. S-a lucrat în condiţii dinamice şi s-a constatat că toate combinaţiile titanului (în afară de oxichinolinat) au capacităţi de schimb destul de bune, pentru cationii studiaţi. Capacitatea de schimb a arseniatului de titanil, a cromatului de titanil şi a pertitanatului de potasiu depăşeşte mult pe aceea a hidroxidului de titan. Pe cationiţii pe bază de titan au fost stabilite seriile de adsorbţie ale cationilor studiaţi, constatîndu-se diferenţe importante de la un schimbător la altul. Astfel, seria de adsorbţie a cationilor pentru hidrofosfatul de titanil este: $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$, iar pe pertitanatul de potasiu este: $Fe^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} > Cu^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$.

Schimbători de ioni pe bază de stibiu, staniu, fosfor

Cercetătorii japonezi [50] au sintetizat în anul 1961 un nou schimbător de ioni anorganic, din săruri de stibiu şi acid fosforic, numit de către ei acid fosforostibic. După datele acestor autori, cationitul se obţine prin adăugarea treptată a $SbCl_5$ într-o soluţie apoasă de H_3PO_4. Prin încălzirea ulterioară pe o baie de apă se formează un precipitat gelatinos, care, după ce se filtrează şi se usucă la 80°C, se transformă într-un produs cu aspect sticlos. Compoziţia acestui schimbător se caracterizează prin raportul molar $\frac{Sb_2O_5}{P_2O_5} = \frac{2}{1}$. Acest cationit poate să schimbe ionii săi de hidrogen cu ionii de NH_4^+, Ag^+, Cu^{2+}, cu ionii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. S-a remarcat că are o mare selectivitate pentru ionii de K^+ şi NH_4^+, chiar şi în soluţii acide. Curbele de titrare, pentru forma — H a cationitului, au arătat că se comportă ca un acid puternic monobazic. Cercetătorii sovietici [51], nereuşind să reproducă sinteza acidului fosforostibic după metoda indicată mai sus, în urma cercetărilor efectuate au propus următorul mod de lucru: la soluţia de H_3PO_4, sub agitare puternică, se adugă $SbCl_5$ picătură cu picătură, apoi HCl şi se lasă să se răcească. După aceea se adaugă NH_4OH; toată soluţia transformîndu-se după 15—20 min într-un gel alb compact. Dacă concentraţia în H_3PO_4 este prea mică (< 0,1 m) se formează pentoxidul de stibiu hidratat, sub forma unui precipitat fin dispersat, iar dacă se foloseşte H_3PO_4 concentrat, precipitatul nu se mai formează. Concentraţia HCl nu trebuie să fie < de 1 m. Măsurătorile de *p*H, efectuate la sinteza diferitelor mostre de schimbător, au arătat că gelul se formează din soluţii foarte acide (*p*H = 0,4—0,5). De asemenea, s-a reuşit să se obţină precipitatul în formă de gel, din soluţii de $SbCl_5$ şi H_3PO_4, fără adăugare de HCl şi NH_4OH. La introducerea $SbCl_5$ în soluţia de H_3PO_4 cu o concentraţie de 0,001 — 1 m, rezultă combinaţii solubile. Dacă concentraţia H_3PO_4 este 2 m şi raportul volumelor $SbCl_5/H_3PO_4 = 2/1$, se formează un precipitat cu structură cristalină aciculară, care, în prezenţa apei, prin hidroliză, trece într-o substanţă albă sub formă de pulbere, ce se dizolvă bine în alcool. Prin adăugare de apă la soluţia alcoolică, pînă la apariţia unei slabe opalescenţe, după 15—20 min se produce gelificarea. Gelul format se spală cu apă pînă la reacţie negativă pentru ionii clor, stibiu şi fosfor, se usucă la 40—60°C şi se obţine în final schimbătorul sub formă de granule cu aspect sticlos. Cationitul (PSb), prin spălare îndelungată cu apă în coloane, poate să hidrolizeze, în apa de spălare apărînd la început fosforul şi apoi stibiul. În soluţii neutre, acest schimbător de cationi este stabil. Este de remarcat marea stabilitate a PSb în raport cu soluţiile acide; PSb în H_2SO_4 nu se dizolvă în întregime, iar în soluţii concentrate de HCl se dizolvă numai după fierbere îndelungată. Recent a apărut o altă lucrare a cercetătorilor japonezi [52], în care s-a descris schimbătorul de ioni pe bază de staniu şi fosfor (PSn). Acest cationit a fost precipitat din soluţie de $SnCl_4.5H_2O$ cu o soluţie de fosfat (NaH_2PO_4) cu adaos de NaOH, reactivii fiind luaţi în raportul P/Sn = 2/1. Precipitatul a avut o compoziţie determinată de raportul $PO_4^{3-}/Sn^{4+} = 5/4$. Schimbătorul obţinut se prezintă sub formă de granule albe, solide, semitransparente, este stabil în acizi minerali, în afară de HCl concentrat, iar în soluţii alcaline este instabil (chiar în soluţii de NaOH 0,1 n). Forma curbelor de titrare arată că acest cationit are un caracter polifuncţional slab acid. Coeficienţii de distribuţie (Kd) pe SnP, în special, au valori mari pentru Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}; pentru ionii metalelor alcaline se constată următoarea serie de selectivitate: $Li < Na < NH_4 < K < Rb < Cs$. De la Li spre Cs, Kd se măreşte de 1 000 de ori. Pe baza pierderilor de apă la temperaturi înalte, a curbelor de titrare şi a analizelor röngenografice, s-a propus pentru acest schimbător de ioni următoarea structură:



SnP a fost folosit la separarea produselor de fisiune [53]. În prealabil, s-au determinat coeficienţii de distribuţie, care corespund metalelor în soluţii de HNO_3 de concentraţii diferite. Pentru ^{95}Zr şi ^{95}Nb, coeficienţii de distribuţie au valori mari, în tot intervalul de concentraţie studiat, datorită formării fosfaţilor insolubili. În cazul ^{106}Ru, coeficienţii de distribuţie au valori aproape nule. Pentru Cs, Sr, Y, Ce, coeficienţii de distribuţie se micşorează cu creşterea acidităţii soluţiei. Datorită acestui fapt, ^{106}Ru şi, de asemenea, ^{95}Zr şi ^{95}Nb se pot separa uşor de celelalte elemente. Pe baza datelor experimentale s-a propus forma-H a SnP, pentru separarea perechilor: ^{89}Sr —^{137}Cs; ^{89}Sr — ^{144}Ce; ^{137}Cr — ^{144}Ce; ^{90}Sr — ^{90}Y.

Schimbători de ioni pe bază de uraniu şi fosfor

Fosfatul acid de uranil (UP) a fost precipitat dintr-o soluţie cu raport P/U > 2 şi cu o concentraţie în H_3PO_4 de 0,84 m. Precipitarea din soluţii mult mai diluate, sau slab acide, cu un raport P/U < 2, duce la obţinerea unui produs neuniform (care este un amestec de fosfat acid de uranil şi fosfat de uranil). După 24 de ore, precipitatul s-a spălat cu acetonă şi s-a uscat la 150°C [54]. Analiza fosfatului acid de uranil corespunde formulei: $UO_2HPO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$. Pierderea apei de cristalizare este completă la 200°C. Între 500—550°C, are loc covertirea fosfatului acid de uranil în pirofosfat, ceea ce este în concordanţă cu datele obţinute de K l u g i n şi a. [54]. Pe UP s-a studiat adsorbţia prin schimb ionic a metalelor alcaline şi alcalino-pământoase şi s-au calculat coeficienţii de selectivitate pentru perechile de ioni:

$$Cs^+ - Na^+,\ Cs^+ - K^+, Cs^+ - Rb^+,\ Cs^+ - NH_4^+$$

Schimbul ionic pe UP decurge conform reacţiei:

$$UPM_1 + M_2 \rightleftarrows UPM_2 + M_1$$

unde M_1 şi M_2 sînt cationii de schimb.

Pentru starea de echilibru se poate scrie:

$$K = \frac{(M_2)_S\,(M_1)_L}{(M_1)_S\,(M_2)_L}$$

în care:

S este concentraţia ionilor metalici în faza solidă;

L — concentraţia ionilor metalici în faza lichidă.

Pe fosfatul acid de uranil (UP) s-a stabilit următoarea serie de selectivitate pentru cationii bivalenţi:

$Cu^{2+} \ll Fe^{2+} < Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} \approx$ $\approx Ba^{2+} < Ca^{2+} \approx Zn^{2+}$. Probe de fosfat acid de uranil au fost încălzite la 30, 330, 710, 1 020°C şi apoi s-au studiat spectrele în infraroşu pentru a se determina schimbările chimice ce au avut loc în timpul încălzirii [55]. Fosfatul acid de uranil, prin încălzire la 330°C, trece în ortofosfat de uranil. Curbele de titrare ale acestui produs arată o inflexiune la pH = 2,35 şi o capacitate de schimb egală cu 2,5 mechiv./g. Valorile coeficientului de distribuţie pentru cationii alcalini pe fosfatul acid de uranil, încălzit la temperaturi diferite, descresc cu creşterea temperaturii de uscare.

Bibliografie

1. A m p h l e t t, C. B., M c D o n a l d, L. A. şi R e d m a n d, M. J. În: J. Inorg. nucl. chem. **6**, 1958, p. 220.
2. A m p h l e t t, C. B., M c D o n a l d, L. A. şi R e d m a n, M. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **6**, 1958, p. 236.
3. A m p h l e t t, C. B., Paper p/271. Proc. U. N. intern. Conf. on peaceful uses of atomic energy 2 nd. Conf., Geneva.
4. B r e s l e r, S. G., S i n o r k i n, I. D. şi E g o r o v, A. H. În: Radichimia, **1**, nr. 5, 1959, p. 507.
5. K r a u s, K. A. K r a s l o n, T. A. şi J o n s o n, J. S. În: Nature **177**, 1956. p. 1 128.
6. K r a u s, K. A., P h i l l i p s, H. C., K a r l s o n, T. A. şi J o n s o n J. S. Paper. P/1832. Proc. – U.M. intern. Conf. on peaceful uses of atomic energy 2 nd. Conf. Geneva, 1—13, sept. 1958.
7. K r a u s, K. A. şi P h i l l i p s, H. O. În: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 249.
8. L a r s e n, E. M., F e r n e l i u s, W. C. şi Q u i l l, L. În: Ind. Eng. Chem. **15**, 1949, p. 512.
9. N a n c o l l a s, G. H. şi P a t e r s o n R. T. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 1961, p. 59.
10. V e s e l y, V. şi P e k a r e k, N. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1963, p. 697.
11. B a e t s l e, L. şi P e l s m a e k e r s, G. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 1961, p. 124.
12. N i k o l s k i, B. P., M a t e r o v a, E. A. şi S k a b i c e v s k i i, P. A. În: D.A.N., S.S.S.R., **152**, nr. 6, 1963, p. 1 360.
13. M a t e r o v a, E. A. şi S k a b i c e v s k i i, P. A. În: Vestink. L.G.U. **2**, nr. 10, 1964, p. 65.
14. B l u m e n t h a l, W. B. În: Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 528.
15. C l e a r f i e l d, E. A. şi S t y n e s, J. A. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1964, p. 117.
16. W e i s s, A., H a r t l, K. şi H o f m a n n. În: Z. Naturforsh, 12 b, 1957, p. 351.
17. T h i l a, E. În: J. Prakt. Chem. **4**, 1954, p. 14.
18. N a n c o l l a s, G. H. şi P e c a r e k, V. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1965, p. 1 409.
19. A l b e r t i, G. şi C o n t e A. În: J. Cromatogr., **5**, 1961, p. 244.
20. G a l, I. J. şi G a l, O. S. Proc. U.N. inter. Conf. peaceful uses of atomic energy 2 nd, Conf. Geneva, **28**, 1958, p. 69.
21. H a m l e n, P. P. În: J. Electrochem. Soc., **109**, nr. 8, 1962, p. 746.
22. L a r s e, E. M. şi V i s s e r s, P. R. În: J. Phys. Chem., **64**, 1960, p. 1 732.
23. G a l, I. şi R u v a r a c, A. În: J. Chromatogr., **13**, 1964, p. 549.
24. B a e t s l e, L. şi H u y s, D. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **21**, 1961, p. 133.
25. M a r t i n i c i k, G. S. şi S t a r o b i n e ţ, G. L. Ionoobmen i sorbtia iz rastovorov, Izd. A. N. S.S.S.R., 1963, p. 20.
26. A m p h e t t, C. B. şi M c D o n a l d, L. A. În: Proc. Chem. soc., 1962, p. 276.
27. H a r k i n, J. P., N a n c o l l a s, G. H. şi P a t e r s o n, K. I. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1964, p. 305.
28. A m p h e l e t t, C. B. şi M c D o n a l d, L. A. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1964, p. 297.
29. K r i t i l, În: J. Chromatogr., **20**, nr. 2, 1965, p. 384.
30. K r i t i l, În: J. Chromatogr., **21**, nr. 1, 1966, p. 85.
31. K r a u s, K. A. şi P h i l l i p s, H. C. În: J. Amer. Chem. soc., **78**, 1956, p. 694.
32. A m p h l e t t, C. B., M c D o n a l d, L. A. şi B u r g e s s, J. S. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 1959, p. 69.
33. A l b e r t i, G. şi K o n t e, A. – R.J.X. 7. B, 25980. 1960.
34. A l b e r t i G. şi K o n t e, A. – R.J.X. 17. B, 68833, 1960.
35. B a r r e r, R. M. În: Proc. Chem. soc., **99**, 1958.
36. C a u s t o, M. I. A., În: J. Chromatogr., **5**, 1961, p. 456.
37. F r y s i n g e r, G. R. În: Nature, **194**, 1962, p. 351.
38. E r m o l e n k o, N. F. şi S i r i u s k a i a, L. P. În: J. fizik. him., **36**, nr. 11, 1962, p. 2 432.
39. N a u m a n, D. În: Z. Anorg. Allgem. Chem. **5**, 1961, p. 456.
40. M a t e r o v a, E. A. şi S k a b i c e v s k i i, P. A. În: J. fizik. him., **37**, 1964, p. 676.
41. M a t e r o v a, E. A. şi S k a b i c e v s k i i, P. A. În: J. fizik. him., **37**, 1964, p. 985.
42. T a y l o r, A. E. şi J e n s e n, C. A. În: J. Amer. Chem. soc., **80**, 1958, p. 5 919.
43. N a u m a n, D. În: Kernenergia, **3**, nr. 10, 1960, p. 984.
44. P h i l l i p s, H. O. şi K r a u s, K. A. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**, 1962, p. 2 267.
45. R e n è, J. şi K i k i d a i, T. În: C. r. Acad. sci., **2**, 1964, p. 3 994.
46. R e a b c i k o v, D. I., T i t o v i c i, I. K. şi T o r n u d j i k a n, M. K. În: D.A.N., S.S.S.R., **156**, nr. 1, 1964, p. 110.
47. P i r e t, J., I l a n r y, J. şi B a d e t, C. În: Bull. Soc. Chim. France, **12**, 1965, p. 3 590.
48. A h r l a n d, J. şi J a h e n s s o n, L. În: Acta Chem. Scand, **18**, nr. 3, 1964, p. 707.
49. K h a n, A. A., R a h n a m, M. şi H a i d e r, S. Z. În: Chem. Abst. **56**, 1962, p. 8 040.
50. T e k u j i I t o şi M i t u s u o A b e. În: Bull. Chem. Soc., Japan, **34**, nr. 11, p. 1 736.
51. * * * Ionîi obmen. Izd. Leningradskovo universiteta, 1965, p. 43.
52. Y a s u s h i I n a u c. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, nr. 10, 1963, p. 1 316.
53. Y a s u s h i I n a u c. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **3**, nr. 6, 10, 1963, p. 1 324.
54. K l u g i n, A. E. şi Z a b r a z n o v a, D. M. În: Z. Anal. Chim., **16**, 1961, p. 297.
55. P e k a r e k, V. şi V e s e l y, V. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 1965, p. 1 151.

S. Șontea și V. Constantin

ANALIZA SPECTRALĂ A BRONZURILOR DE ALUMINIU ȘI DE STANIU

Folosirea aliajelor de cupru de tipul bronzurilor cu staniu sau cu aluminiu, superioare din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice celor standardizate în țara noastră, impun condiții deosebite pentru dozarea elementelor de aliere [1, 2].

Analiza spectrografică a aliajelor pe bază de cupru, cînd acestea prezintă mari cantități de adaosuri, este destul de dificilă din cauza influenței elementelor „terțe" și a gradului de segregații în ceea ce privește structura. Pentru a înlătura aceste efecte trebuie să se aleagă cu prudență mare regimul de lucru și contraelectrodul folosindu-se totodată o omogenizare intensă a șarjelor experimentale din care se realizează etaloanele.

A. ANALIZA BRONZURILOR CU ALUMINIU

Construcția locomotivei electrice după licența ASEA Suedia impune realizarea unor repere din bronz cu aluminiu. Pe plan mondial există tendința să se acorde o importanță tot mai mare acestui aliaj, ca material de construcție, ceea ce impune stabilirea compoziției sale cu precizie foarte mare, care se realizează cu ajutorul analizei spectrale.

Compoziția chimică a aliajului este următoarea: 7—9% Al; 2,5—4% Fe; max. 0,5% Sn; Cu, rest.

Domeniul de aplicabilitate al metodei:

Al, 6—9,5%; Fe, 2—6%; Sn, impuritate.

Pentru efectuarea analizelor a fost utilizat completul spectral Q-24 format din:

— generator de scîntei, HFO-2;
— spectroproiector, SP-2;
— microfotometru rapid, G-2.

Spectrograful a fost iluminat prin sistemul de trei lentile, cu imagine intermediară, așezate la distanțe pentru care maximul de intensitate este 3 000 Å.

Parametrii de lucru

a) *optici*

— diafragma camerei, 1/11,2;
— diafragma intermediară, 5 mm;
— distanța între electrozi, 2 mm;
— fanta 0,020 mm;
— diafragma din fața fantei T10 — Treapta 5.

b) *electrici*

— C = 6 nF;
— L = 5 mH;
— U = 12 kV;
— regim sincron.

Principiul metodei

a. Obținerea spectrului s-a realizat prin producerea descărcării electrice între un contraelectrod de nichel și un electrod de bronz avînd forma și dimensiunile din figura 1. Contraelectrodul este o bară cilindrică de nichel electrolitic de ⌀ = 6 mm, strunjit la un capăt pe o lungime de 5 mm cu ⌀ = 2 mm.

Timpul de prescînteiere a fost de 1 min. Cu ajutorul spectrografului Q-24 s-au înregistrat pe plăci spectrele de tipul blau extrahart, cîte 4 spectre pentru fiecare etalon.

b. Developarea plăcii s-a efectuat utilizînd relevator format din două părți A și B, a căror compoziție este următoarea:

Revelator A

— Metol, 4 g;
— Hidrochinonă, 10 g;
— Metabisulfit de potasiu, 30 g;
— Bromură de potasiu, 1 g;
— Apă distilată, 1 000 cm³.

Revelator B

— Carbonat de potasiu, 100 g;
— Apă distilată, 1 000 cm³.

Prelucrarea plăcii spectrale s-a efectuat în condiții standard: temperatura 20°C, timp de revelare 150 s și de fixare 12 min.

c. Fotometrarea plăcii. Pentru analiză s-au pretat foarte bine următoarele perechi analitice:

Fe 2 749 — cu 2 824,36 Å;
Al 3 082,15 — cu 2 824,36 Å.

Fotometrarea începe la 2 824 Å, apoi Fe 2 749 Å și Al 3 082 Å.

După fotometrare s-a calculat ΔS (diferența de înnegrire între linia elementului de dozat și linia elementului de bază) pentru fiecare citire. Apoi s-a calculat $\overline{\Delta S}$, care reprezintă media aritmetică a

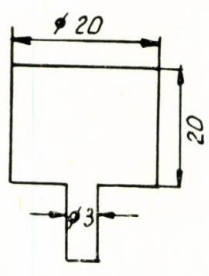


Fig. 1 Forma electrodului de bronz.

diferențelor de înnegrire obținute la patru spectre ale aceleiași probe.

Datele experimentale au servit la trasarea curbei de etalonare.

$$\overline{\Delta S} = f(\log c)$$

pentru fiecare element de dozat.

Metoda folosită pentru reprezentarea grafică a fost graficul permanent cu coeficient de transformare.

Examinînd diagrama din figura 2 se observă o abatere de la liniaritate a valorii ΔS pentru etalonul 1. Acest lucru este justificat de proporția mare de fier conținută de acest etalon, deoarece în el există o mare concentrație de impurități.

Eroarea medie:

a) pentru o determinare este $m = 1.10^{-2}$

b) pentru un șir de determinări este $m = 5.10^{-3}$.

Pentru aluminiu s-a constatat pe toată durata experimentărilor o reproductibilitate perfectă a rezultatelor.

Eroarea medie:

a) pentru o determinare este $m = 9.10^{-3}$.

b) pentru un șir de determinări este $m = 4.10^{-3}$.

B. BRONZUL CU STANIU

Bronzul cu staniu (Bz 10 T) este turnat la uzinele Electroputere, fiind folosit la confecționarea cuzineților pentru locomotiva diesel-electrică. Acest bronz trebuie să aibă caracteristici mecanice superioare celor prevăzute în STAS 197—60 și anume:

— rezistența la rupere, 20 kgf/mm², alungirea 12% și duritatea Brinell, 70 kgf/mm²;

— compoziția chimică: cupru $90 \pm 1/2$ și staniu 10 ± 1, cu impurități de zinc, plumb, stibiu, fier și aluminiu.

Cantitatea impurităților nu poate fi mai mare de 2%.

Modul de lucru

În vederea realizării unor etaloane de lucru s-au turnat un număr de opt șarje experimentale avînd conținut diferit de staniu. Analiza chimică a acestora a fost executată în mai multe laboratoare chimice din țară.

Probele au fost decupate în bare cilindrice cu dimensiunea $\varnothing$ 15 × 25 mm.

Încercările experimentale și punerea la punct a metodei de analiză s-au realizat tot pe complexul spectrografic Q 24.

Pe baza unor numeroase experimentări s-a ales următorul regim de lucru:

— la generatorul de scîntei — capacitate nF; inducție 0,3mH; tensiune (tr 3—10,7 kV);

— sistemul optic reglat pentru lungimea de undă medie de 3 000 Å, lățimea fantei 20 mm, diafragmă 3,2 mm; camera 1 : 11.

Prescînteierea durează 60 s, iar scînteierea 120 s. Liniile pentru analiză alese: cupru 2 441,6 Å, staniu 2 429,5 Å.

Prelucrarea plăcii spectrale este identică cu cea de la metoda pentru bronzul cu aluminiu, cu mențiunea că în acest caz s-au utilizat plăci calitatea „blau hart".

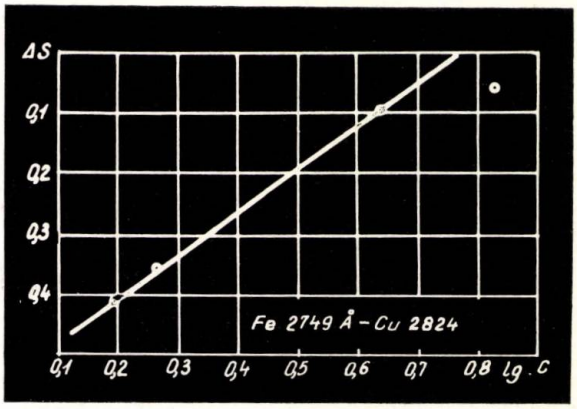


Fig. 2

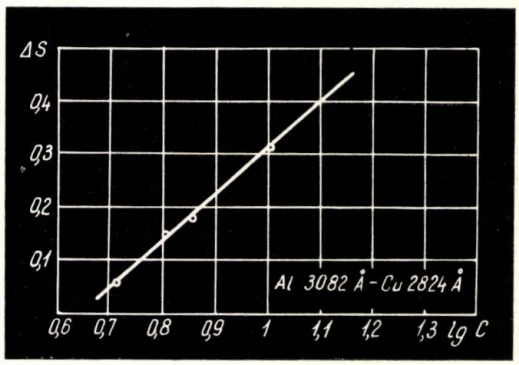


Fig. 3

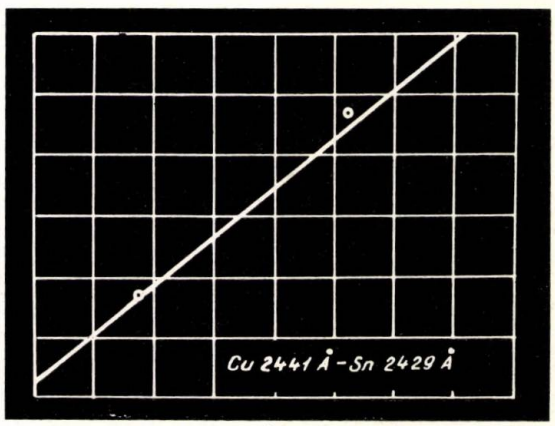


Fig. 4

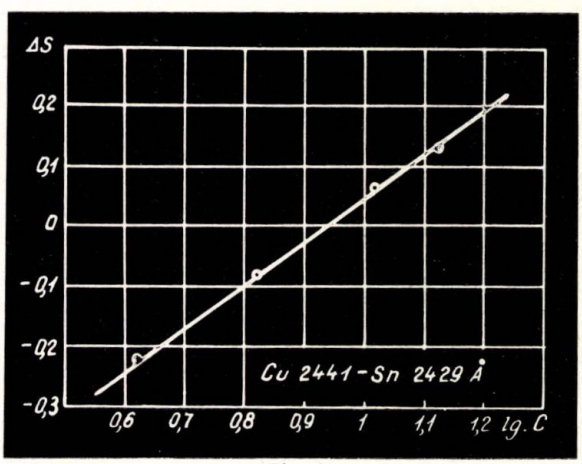


Fig. 5

Cu ajutorul dispozitivului de notare al spectrografului s-au însemnat liniile spectrale și s-au executat fotometrări pe mai multe plăci experimentale.

Curba de etalonare dedusă pe baza compoziției chimice a etaloanelor și fotometrărilor executate este redată în figura 4.

Înainte de introducerea metodei spectrale în serie, verificarea ei s-a făcut prin analize comparative, executate prin metode chimice și spectrale. S-a observat o precizie înaintată la folosirea spectrografiei, datorită în primul rînd impurităților care uneori nu pot fi separate prin metode chimice.

Folosind aceeași metodă de lucru, însă etaloane cu concentrații în staniu mai mari, s-a constatat posibilitatea folosirii spectrografiei și la bronzul cu staniu Bz 12 T, care are conținutul în staniu mai mare (în medie 12%).

Regimul de lucru folosit, ca și calitatea plăcilor, este același ca la bronzul Bz 10 T.

Curba de etalonare este redată în figura 5.

C. CONCLUZII

Toate metodele de analiză descrise se folosesc în mod curent la recepția materialelor turnate, constituind metode de lucru superioare din punct de vedere tehnic, operative și economice, contribuind astfel la ridicarea nivelului calitativ al produselor executate de uzină.

Bibliografie

1. Prokofiev, V. K. Metode fotografice de analiză spectrală cantitativă a metalelor și aliajelor.
2. Bănățeanu, I. Metode moderne de analiză în industrie.
3. Belkevici, I. P. Manual pentru analiză spectrală a metalelor.

O carte Despre coroziune

KÓRRÓZIOS ALAPFOGALMAK
(Noțiuni de bază asupra coroziunii)
redactat de dr. Kovács Klára, Müszaki Könyukiadó, Budapest, 1965, 302 p., 87 fig., 18 tabele, format 17/12.

Cartea apărută ca primul volum din seria privind probleme de protecție anticorosivă, în îngrijirea Editurii tehnice maghiare (Müszaki Könyukiadó), tratează într-un mod riguros sistematizat cunoștințele de bază asupra problemei coroziunii.

În introducere, se descriu principalele forme de apariție a coroziunii: coroziune uniformă (la temperaturi înalte sau sub acțiunea substanțelor agresive), coroziune locală (punctiformă etc.), coroziune intercristalină (crăpături intercristaline, coroziune selectivă), oboseală, prin coroziune și forme speciale (coroziune filiformă, sub formă de stratificări, incluziuni de gaze).

În continuare, după o descriere generală a proceselor de coroziune, fenomenele de coroziune se clasifică în procese: chimice, electrochimice și de dizolvare (de tranziție).

De asemenea este arătată importanța proceselor secundare și a pasivării.

Se discută teoriile care interpretează fenomenele de pasivitate pe bază de procese legate de structura metalului, de structura stratului superficial, respectiv pe bază de reacție care are loc la interfață.

Capitolul 4 discută despre coroziunea chimică, teoria formării stratului de suprafață, structura și caracterul protector al acestui strat.

Se arată că numai în cazul unui raport de volum metal/oxid apropiat de 1, stratul protector poate fi eficace. Se indică mecanismul oxidării, precum și legile privind creșterea stratului de oxid.

Se dau exemple privind oxidarea fierului nealiat și a oțelului, „oxidarea catastrofală" a oțelurilor aliate cu Mo și V etc.

În capitolul următor (capitolul 5) se discută despre dizolvarea metalelor.

Se dau exemple concrete privind sistemele binare $Fe-H_2O$, ZnH_2O, $Cu-H_2O$, $Pb-H_2O$, precum și sisteme ternare $Pb-H_2O$ cu conținut de carbonat, respectiv de sulfat, indicîndu-se diagramele potențial $-p^H$ pentru fiecare sistem.

În aceste diagrame POURBAIX, se delimitează zonele P și potențial corespunzătoare imunității complete, a pasivității, respectiv de coroziune a metalului respectiv.

Capitolul 6 tratează în cele ce urmează problemele coroziunii electrochimice.

După definirea noțiunilor de bază privind formarea și funcționarea pilelor locale, se dau exemple pentru cazurile mai importante de coroziune electrochimică (coroziunea de contact, pila Evans, coroziune produsă de curenți vagabonzi, coroziune microbiologică).

Printre factorii care influențează coroziunea, în capitolul 7 se menționează: factorii legați de structura substanței expuse la coroziune (natura metalului, potențialul normal), natura și cantitatea elementelor de aliere sau impuritățile, influența condițiilor de prelucrare a suprafeței, a tratamentului termic, forma suprafeței, stratul protector de pe suprafață, solicitarea mecanică); factorii legați de natura mediului corosiv (tipul și concentrația mediului de coroziune, impuritățile, temperatura etc.) și factorii bazați pe interacțiunea metal-mediu (raportul de volum și modul de contact între metal și mediu, influența condițiilor ce se formează la interfață în cursul procesului, influența raporturilor electrochimice dintre metal și mediu).

Pe baza celor expuse, capitolul 8 tratează problema rezistenței la coroziune și generalități privind măsuri de protecție anticorosivă. (Se dă o clasificare a gradelor de rezistență la coroziune.

Se face o caracterizare generală a metalelor din punctul de vedere al rezistenței la coroziune sub formă de „sistem periodic corosiv".

Privind măsurile de protecție anticorosivă se indică doar principii de bază.

În final se enumeră metodele de protecție anticorosivă practice, clasificate după cum urmează:

a) prevenirea coroziunii;
b) utilizarea acoperirii (protecție pasivă);
c) procedee active de protecție.

Șt. Teodorescu

DESPRE UNELE ASPECTE SPECIALE ALE CALCULULUI DE REZISTENȚĂ A APARATELOR DE SCHIMB DE CĂLDURĂ TUBULARE LUCRÎND ÎN DOMENIUL TEMPERATURILOR RIDICATE

Din indicațiile din literatura de specialitate [1] ca și din experiență proprie obținută prin folosirea schimbătoarelor de efluent de la o instalație de reformare catalitică, s-a constatat că schimbătoarele de căldură tubulare — lucrînd în domeniul temperaturilor ridicate — prezintă în exploatare unele probleme speciale, care în principal ar consta din:

— apariția fenomenului de dezetanșare (pierderea etanșeității) a asamblărilor prin flanșe;

— apariția de fisuri în plăcile tubulare fixe.

În acest articol sînt abordate ambele fenomene din punctul de vedere al explicării fenomenelor, soluționărilor constructive, iar în cazul fenomenului de dezetanșare și din punctul de vedere al elementelor de calcul specifice. Exemplificarea numerică este făcută pentru cazul schimbătoarelor de efluent de la o instalație de reformare catalitică la care s-a constatat apariția fenomenului de dezetanșare.

1. Dezetanșarea (pierderea etanșeității) asamblărilor prin flanșe

Aceste fenomene s-au observat la asamblările prin flanșe (asamblare dublă, cameră — placă — — manta, sau simplă, manta — capac posterior) ale schimbătoarelor tubulare lucrînd în domeniul temperaturilor ridicate, în cazul opririlor forțate ale instalațiilor sau în cazul special al schimbătoarelor de efluent și la introducerea hidrogenului de reciclu, deci în general la producerea de șocuri termice. El se datorește în exclusivitate solicitărilor termice suplimentare generate de diferențele de dilatare, precum și de inegalitatea rigidităților, respectiv a deformațiilor elastice ale elementelor îmbinării din sistemele șurub și flanșe. În cazul asamblărilor eterogene (calități de material diferite pentru flănși, placă, șuruburi), se poate ca diferența de dilatație transformată în deformație elastică să dezvolte în șuruburi solicitări termice suplimentare foarte mari. Cumulate cu solicitările normale și raportate la rigiditatea scăzută a șuruburilor, se ajunge ca acestea să lucreze dincolo de limita de proporționalitate și uneori chiar peste limita de curgere a materialului.

În afară de acest aspect, pentru a întregi imaginea complexă a fenomenului trebuie menționată și influența negativă exercitată asupra presiunii specifice de etanșare p_i, de dilatare inegală — în direcția radială —, fenomen care se manifestă în limita suprafețelor de etanșare. În aceste condiții, ținînd seama și de inerția termică a elementelor îmbinării, reiese evident că în prezența șocurilor termice — generate de orice cauze — poate să se producă, în cazul aparatelor lucrînd în domeniul temperaturilor ridicate, fenomenul de dezetanșare a asamblărilor prin flanșe.

Soluționările constructive care trebuie adoptate în cazul acestor condiții speciale de funcționare și de solicitare sînt enunțate — inclusiv justificările practico-teoretice — în cele ce urmează.

a. Alegerea pentru sistemele șurub — flanșă, de paruri de materiale care, alături de satisfacerea condițiilor de rezistență, să asigure dilatări pe cît posibil egale în condițiile de regim. În acest mod se reduc la minimum dilatările împiedicate, deci solicitările termice suplimentare.

b. Reducerea forțelor pe șurub și dezvoltarea unei presiuni specifice de etanșare cît mai uniforme. Acest lucru se realizează prin mărirea numărului de șuruburi, respectiv prin micșorarea pasului. În tabela 1 sînt redate, comparativ, elementele dimensionale pentru asamblarea dublă — de la camera anterioară — și simplă — de la capacul posterior — în cazul unor schimbătoare normale și al unor schimbătoare de construcție specială, compactizată, prevăzute a lucra la temperaturi ridicate și în condiții de șocuri.

Din tabela 1 rezultă pentru realizarea compactizată o majorare a numărului de șuruburi între 25 și 38%, respectiv o reducere a pasului de 35%.

c. Majorarea pasurilor șuruburilor prin uniformizarea încărcării spirelor în înfiletare. Acest lucru se realizează prin utilizarea de prezoane filetate pe toată lungimea și adoptarea de piulițe de tip greu, avînd înălțimea $H = 1{,}2$ ds.

d. Micșorarea deformațiilor și mărirea rigidității garniturii prin utilizarea de garnituri metalice cu rizuri tip Johnson-Manviile.

După [2] considerînd notațiile din figura 1, deformațiile elastice Δl_g respective, coeficienții de rigiditate C_g se calculează cu formulele (1) și (2):

$$\Delta l_g = s_g \cdot \frac{\sigma_g}{E_g} = s_g \cdot \frac{P_{PR}}{E_g^t \cdot \Sigma f} = \frac{2{,}55\, l_g \cdot P_{PR}}{E_g^t \left[De_g^2 - Di_g^2\right]}, \text{ cm} \quad (1)$$

$$C_g = \frac{P_{PR}}{\Delta l_g} = \frac{E_g^t \left[De_g^2 - Di_g^2\right]}{2{,}55\, l_g} = \frac{E_g^t \left[De_g^2 - Di_g^2\right]}{2{,}55\, (s_g - e_g)}, \frac{\text{kgf}}{\text{cm}}, \quad (2)$$

Tabela 1

Nr. crt.	Dimensiunea elementului asamblării – diferenţe	Asamblare corp-placă-cameră		Asamblare corp-capac	
		construcţia normală	constucţia compactizată	construcţia normală	construcţia compactizată
1.	Diametrul interior al flanşei (B), cm	111,0	99,0	120,0	115,0
2.	Diametrul exterior al flanşei (A), cm	16,2	12,7	162,0	141,8
3.	Diametrul centrelor şuruburilor (C), cm	150,0	119,4	150,0	133,4
4.	Numărul în bucăţi ori dimensiunea şuruburilor	$32 \times M60$	$40 \times 1\frac{1''}{2}$	$32 \times M60$	$44 \times 1\frac{3''}{4}$
5.	Majorarea procentuală a numărului de şuruburi în cazul construcţiei compactizate, %	—	+25	—	+38
6.	Pasul şuruburilor, cm	14,8	9,6	14,8	9,6
7.	Reducerea procentuală a pasului în cazul construcţiei compactizate, %	—	—35	—	—35
8.	Secţiunea unitară a şurubului, cm²	17,0	8,3	17,0	11,3
9.	Reducerea procentuală a sarcinii pe şurub în cazul construcţiei compactizate, %	—	(50—60)	—	—10
10.	Braţul de pîrghie $l_i = D_{cs} - D_{mg}$, cm	23,5	4,0	12,0	4,0
11.	Reducerea raportată a braţului pentru construcţia compactizată (braţul pentru construcţia compactizată exprimat în procente în raport cu braţul construcţiei normale), %	—	17	—	33
12.	Secţiunea totală a şuruburilor, cm²	545	330	545	500
13.	Reducerea raportată a secţiunii totale respective a sarcinii totale pentru construcţia compactizată, %	—	2,75	—	1,10

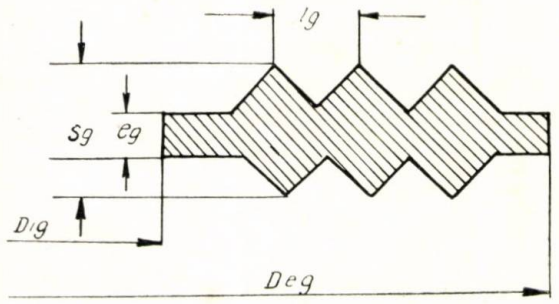


Fig. 1

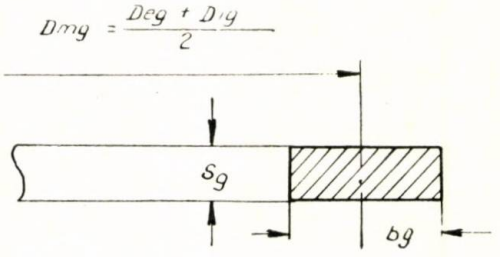


Fig. 2

în care:

P_{PR} este forţa de prestrîngere a îmbinării, kgf;

E_g^t — modulul de elasticitate a materialului garniturii, kgf/cm²;

s_g, e_g, 1_g, De_g, Di_g — elemente dimensionale ale garniturii, cm.

După [3], considerînd notaţiile din figura 2, deformaţiile elastice (Δl_g) respectiv coeficienţii de rigiditate c_g pentru garnituri plate masive din materiale nemetalice, metalice şi azbometalice, se calculează cu formulele (3) şi (4):

$$\Delta l_g = s_g \cdot \frac{\sigma_g}{E_g^t} = \frac{s_g}{E_g^t} \cdot \frac{P_{PR}}{\pi \cdot Dm_g \cdot b_g}, \quad \text{(cm)} \qquad (3)$$

$$C_g = \frac{P_{PR}}{g} = \frac{E_g^t \cdot \pi \cdot Dm_g b_g}{s_g}, \quad \left(\frac{\text{kgf}}{\text{cm}}\right) \qquad (4)$$

în care:

P_{PR} este forţa de prestrîngere a garniturii, kgf;

s_g, D_{mg}, b_g — elemente dimensionale ale garniturii, cm;

E_g^t — modulul de elasticitate al garniturii la temperatură, kgf/cm².

În funcţie de tipul şi materialul garniturii, precum şi de domeniile de temperatură valorile sînt redate în tabela 2.

Tabela 2

Tipul şi materialul garniturii	E^t, kgf/mm²	
	t = 20 (°C)	$t \geqslant 300$ (°C)
Garnituri nemetalice, Klingherit-tip IT	100/150	220
Şnur de azbest montat în spirală	Independent de temperatură 300 ÷ 500	
Azbometalice	30 p + 500	45 p + 100
Tablă ondulată (garnituri gofrate)	10 p + 500	40 p + 400
Teflon	30 p + 60	—
Cauciuc moale	15 p + 30	—
Cauciuc cu inserţie	20 p + 80	—

Se precizează că rigiditatea garniturilor cu rizuri este mult mai mare. În acelaşi timp, etanşarea făcîndu-se numai pe muchiile zimţilor şi prin alternarea

Tabela 3

Nr. crt.	Deplasări relative şi absolute (dilatări, deformaţii) respectiv eforturi unitare.	Tipul asamblării			
		normală	formula	descărcată prin mufe	formula
1	Deformaţia elastică specifică a şuruburilor în condiţii de prestrîngere, cm/cm	$\varepsilon_s = \frac{\sigma_s}{E_s^{20}} = \frac{P_{PR}}{n_s \cdot f_s \cdot E_s^{20}}$			(5)
2	Deformaţia elastică a şuruburilor în condiţii de prestrîngere, cm	$\Delta l_s^{\sigma} = \varepsilon_s h_T$	(6*a*)	$(\Delta l_s^{\sigma}) = \varepsilon_s H_T$	(6b)
3	Dilatarea termică a flanşelor asamblării, cm	$\Delta l_f^t = \sum_{i=i}^{i=n} \varepsilon_{if}^t \cdot t_{if} \cdot h_{if}$			(7)
4	Dilatarea termică a altor elemente incluse în asamblare, de exemplu placă etc., cm	$\Delta l_p^t = \sum_{i=i}^{i=n} \varepsilon_{ip}^t \cdot t_{ip} \cdot h_{ip}$			(8)
5	Deformaţia elastică a garniturii Δl_g, cm	Δl_g^{τ} — Se determină cu formulele (1) şi (3)			
6	Efortul elementar unitar din manşoane în condiţii de prestrîngere, kgf/cm²	—	—	$\sigma_M = \frac{\Delta l}{\frac{l_m}{E_m^t} + \frac{l_s}{E_s^t} \cdot \frac{f_s}{f_m}}$	(9)
7	Deformaţia elastică specifică a manşoanelor în condiţii de prestrîngere, cm/cm	—	—	$(\varepsilon_m^{\sigma}) = \frac{\sigma_M}{E_m^{20}}$	(10)
8	Deformaţia elastică a manşoanelor în condiţii de prestrîngere, cm	—	—	$(\Delta l_m^{\sigma}) = (\varepsilon_m^{\sigma}) \cdot l_m$	(11)
9	Deplasarea totală din dilatări şi deformaţii elastice a elementelor, exclusiv dilatarea şuruburilor. (Se calculează prin însumarea vectorială a deplasărilor de la punctele), cm	$\overset{+}{(6a)} + \overset{+}{(7)} + \overset{+}{(8)}$ $\overset{+}{-(1)}$ alternativ $\overset{+}{(3)}$	(12*a*)	$\overset{+}{(6a)} + \overset{+}{(7)} + \overset{+}{(8)}$ $\overset{+}{-(I)}$ alternativ $\overset{+}{(3)} \overset{+}{-(11)}$	(12*b*)
10	Dilatarea termică a şuruburilor, cm	$\Delta l_s^t = \varepsilon_s^t \cdot t_s \cdot h_T$	(13,*a*)	$(\Delta l_s^t) = \varepsilon_s^t \cdot f_s \cdot H_T$	(13b)
11	Diferenţa de deplasare împiedicată care se transformă în deformaţie elastică termică. (Se calculează prin însumarea vectorială a deplasării totale şi dilatării şuruburilor), cm	$(\Delta l) = \overset{+}{(12a)} - \overset{+}{(13a)}$	(14,*a*)	$(\Delta l) = \overset{+}{(12b)} - \overset{+}{(13b)}$	(14*b*)
12	Deformaţia specifică suplimentară a şuruburilor din solicitări termice, cm/cm	$\varepsilon_s'^{\sigma} = \frac{\Delta l}{h_T}$	(15*a*)	$(\varepsilon_s^{\sigma'}) = \frac{(\Delta l)}{H_T}$	(15*b*)
13	Deformaţia specifică unitară totală din şuruburi. (Se obţine prin însumarea deformaţiilor specifice de prestrîngere şi regim), cm/cm	$\varepsilon_s^T = \overset{+}{(15a)} + \overset{+}{(5)}$	(16*a*)	$(\varepsilon_s^T) = \overset{+}{(15b)} + \overset{+}{(5)}$	(16,*b*)
14	Efortul unitar total din şuruburi în condiţii de regim, kgf/cm²	$\sigma_s^T = \varepsilon_s^T \cdot E_s^t < \sigma_c^t$	(17,*a*)	$(\sigma_s^T) = (\varepsilon_s^T) \cdot E_s^t < \sigma_c^t$	(17,*b*)
15	Verificarea condiţiei	$\sigma_s < \sigma_{as}^t$	(18, a)	$\sigma_s < \sigma_{as}^t$	(18, b)
16	Necesitatea consolidării	da (nu)	(19, a)	verifică	(19, b)

Observaţii : cifrele $\overset{+}{(i)}$ reprezintă numărul formulelor ce trebuie aplicate.

Tabela 4

Nr. crt.	Deplasări relative (dilatări, deformații elastice), respectiv eforturi unitare, cm/cm	Tipul asamblării			
		normală	formula	descărcată prin mufare	formula
1.	Deformația elastică specifică a șuruburilor în condiții de prestrîngere, cm	$\varepsilon_s = \frac{494 \cdot 10^3}{32 \cdot 17 \cdot 2{,}1 \cdot 10^6} = 0{,}0434 \cdot 10^{-2}$			(5)
2.	Deformația elastică a șuruburilor în condiții de prestrîngere, cm	$\Delta l_s^t = 35 \cdot 0{,}0434 \cdot 10 = 1{,}52 \cdot 10^{-2}$	(6,*a*)	$(\Delta l_s^{\sigma}) = 43 \cdot 0{,}0434 \cdot 10^{-2} = 1{,}86 \cdot 10^{-2}$	(6,*b*)
3.	Dilatarea termică a flanșelor, cm	$\Delta l_f^t = \begin{array}{l} 13{,}32 \cdot 10^{-6} \cdot 370 \cdot 11{,}2 = 5{,}51 \cdot 10^{-2} \\ 13{,}92 \cdot 10^{-6} \cdot 510 \cdot 11{,}2 = 7{,}96 \cdot 10^{-2} \\ \Delta l_f^t = 13{,}47 \cdot 10^{-2} \end{array}$			(7)
4.	Dilatarea termică a altor elemente incluse în asamblare, cm	$\Delta l_f^t = 13 \cdot 92 \cdot 10^{-6} \cdot 510 \cdot 12 = 8 \cdot 50 \cdot 10^{-2}$			(8)
5.	Deformația elastică a garniturii, cm	$\Delta l_g = \frac{0{,}3.4{,}94.10^5}{2{,}1 \cdot 10^6 \cdot 3{,}14 \cdot 103 \cdot 2} = 0{,}011.10^{-2}$	(1)	$(\Delta l_g) = \frac{2{,}55 \cdot 0{,}1 \cdot 4{,}94 \cdot 10^{-2}}{2{,}1\ 10^6\ \ 104{,}4—100{,}1} = 0{,}007 \cdot 10^{-2}$	(3)
6.	Efortul unitar din manșon în condiții de prestrîngere, kgf/cm²	—		$\sigma_M = \frac{17{,}94}{\frac{8}{1{,}75 \cdot 10^6} + \frac{41}{1{,}75 \cdot 10^6} \cdot \frac{17}{20}} = 735$	(9)
7.	Deformația elastică specifică a manșoanelor în condiții de regim, cm/cm	—		$(\varepsilon_m) = \frac{735}{1{,}75 \cdot 10^6} = 0{,}42.10^{-3} = 0{,}42 \cdot 10^{-2}$	(10)
8.	Deformația elastică a manșoanelor în condiții de regim, cm	—		$(\Delta l_m) = 0{,}430 \cdot 8 = 0{,}336 \cdot 10^{-2}$	(11)

9.	Deplasarea totală din dilatări şi deformaţii — exclusiv dilatarea şuruburilor — în condiţii de regim, cm	$(+\Delta l) = 1{,}52 \quad (-\Delta l) = 0{,}011$ $13{,}47$ $8{,}50$ $+ 23{,}49 \cdot 10^{-2} - 0{,}011 \cdot 10^{-2}$ $\Delta l = 23{,}379 - 10^{-2}$	(12,*a*)	$(+\Delta l) = 1{,}86 \quad (-\Delta l) = 0{,}007$ $13{,}47 \quad 0{,}336$ $8{,}50$ $+ 23{,}83\ 10^{-2} - 0{,}343 \cdot 10^{-3}$ $(\Delta l) = 23{,}387 \cdot 10^{-2}$	(12,*b*)
10.	Dilatarea termică a şuruburilor, cm	$\Delta l_s^t = 13{,}45 \cdot 10^{-6} \cdot 407 \cdot 35 = 19{,}19 \cdot 10^{-2}$	(13,*a*)	$(\Delta l_s^t) = 13{,}45 \cdot 10^{-6} \quad 407 \cdot 41 = 22{,}50 \cdot 10^{-2}$	(13,*b*)
11.	Diferenţa între deplasarea relativă totală şi dilatarea termică a şuruburilor care se transformă în deformaţie elastică, cm	$\Delta l = 23{,}379 \cdot 10^{-2}$ $19{,}190 \cdot 10^{-2}$ $\Delta l = 4{,}189 \cdot 10^{-2}$	(14,*a*)	$(\Delta l) = 23{,}380 \cdot 10^{-2}$ $22{,}500 \cdot 10^{-2}$ $(\Delta l) = 0{,}880 \cdot 10^{-2}$	(14,*b*)
12.	Deformaţia elastică specifică în condiţii de regim, cm/cm	$\varepsilon'^{\sigma} = \frac{4{,}189 \cdot 10^{-2}}{35} = 0{,}119 \cdot 10^{-2}$	(15,*a*)	$(\varepsilon'^{\sigma}) = \frac{0{,}880 \cdot 10^{-2}}{41} = 0{,}021 \cdot 10^{-2}$	(15,*b*)
13.	Deformaţia elastică specifică totală din şuruburi în condiţii de regim, cm/cm	$\varepsilon^T = 0{,}0434 \cdot 10^{-2}$ $0{,}1190 \cdot 10^{-2}$ $0{,}1624 \cdot 10^{-2}$	(16,*a*)	$(\varepsilon^T) = 0{,}0434 \cdot 10^{-2}$ $0{,}0210 \cdot 10^{-2}$ $0{,}0644 \cdot 10^{-2}$	(16,*b*)
14.	Efortul unitar total din şurub în condiţii de regim, kgf/cm²	$\sigma_s^T = 0{,}1624 \cdot 10^{-2} \cdot 175 \cdot 10^6 = 2842$	(17,*a*)	$(\sigma_s^t) = 0{,}0644 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}75 \cdot 10^6 = 1127$	(17,*b*)
15.	Verificarea condiţiei, kgf/cm²	$2842 > 2080$	(18,*a*)	$1127 < 2080$	(18,*b*)
16.	Necesitatea consolidării	da	(19,*a*)	verifică	(19,*b*)

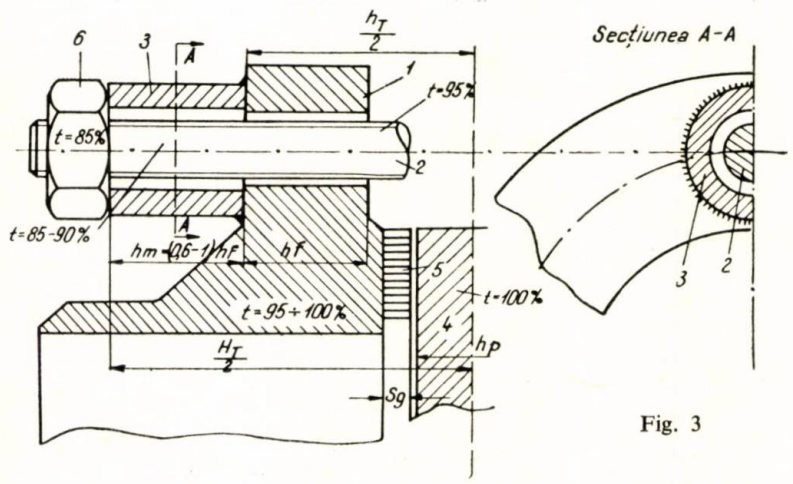


Fig. 3

acestora cu renurile aferente — similar labirinților — permite să se obțină pentru acest tip de garnituri o creștere a presiunii specifice, respectivă etanșeității chiar în condițiile dilatării radiale inegale pentru cele două suprafețe de etanșare.

e. Reducerea solicitărilor din asamblările prin flanșe prin micșorarea momentelor unitare. Acest lucru se realizează prin micșorarea în direcție radială a dimensiunilor tuturor elementelor componente, adică prin compactizarea elementelor asamblării, soluționare exemplificată prin mărimile elementelor caracteristice indicate în tabela 1.

f. Majorarea rigidității relative a șuruburilor prin micșorarea rigidității flanșelor, realizată astfel încît capacitatea de rezistență a acestora să nu fie afectată. Această soluție aplicabilă în cazuri speciale și de recondiționare constă în adăugarea la extradosul (fața dinspre gît) al flanșelor a unor mufe. După cum reiese din figura 3, mufele se fixează simplu prin sudură de colț, și singura condiție impusă în cazul aplicării lor este ca secțiunea adoptată să fie compatibilă cu eforturile unitare care se dezvoltă în condițiile de prestrîngere și regim.

În general, secțiunea mufei se ia egală sau pînă la dublul secțiunii șurubului.

În figura 3 sînt arătate elementele componente ale unei asamblări duble, elementul caracteristic „mufa" fiind reperul *3*. De asemenea în figura 3 sînt indicate pentru toate reperele temperaturile medii exprimate procentual funcție de temperatura fluidului interior.

Prin practicarea de mufe, lungimea asamblării prin flanșe se mărește de 2—3 ori față de asamblările normale. Din punct de vedere funcțional ansamblul lucrează ca un resort cilindric de tip lung (cu mai multe spire), în care deși solicitată de aceeași forță exterioară, stările tensionale dezvoltate în resort au valori cuprinse în domeniul elastic.

Considerînd ipotezele acoperitoare: că dilatarea manșoanelor este egală cu dilatarea șuruburilor, că rigiditatea flanșelor este foarte mare, deci deformații elastice foarte mici, în tabela 4 sînt redate comparativ analiza deplasărilor din dilatări și deformații elastice, precum și a stărilor tensionale, în cazul asamblărilor normale și descărcate prin mufe.

Calculul se execută conform următoarei scheme de calcul în două etape succesive, definită de numărul formulelor ce urmează a se aplica sau a condițiilor de verificat:

Etapa 1 (asamblare normală)

(5) + (6a) + (7) + (8) + (1) alternativ (3) + (12 a) + (13 a) + (14 a) + (15 a) + (16 a) + (17 a) + (18, a) + (19, a)

Etapa a 2-a (asamblare descărcată prin mufe).

Se aplică dacă condiția dată de inegalitatea (18 a), nu este satisfăcută și cuprinde (6, b) + (1) alternativ (3), dacă s-a schimbat și tipul garniturii + (9) + (10) + (11) + (12, b) + (13, b) + (14, b) + (15, b) + (16, b) + (17, b) + (18, b) + (19, b).

Observații

Dacă inegalitatea (18, b) nu este satisfăcută, se lungesc mufele, efectuîndu-se calcule de iterație. Dacă din motive tehnologice se adoptă chiar de la început soluția descărcată prin mufare, schema de calcul este definită prin formulele (5) + (6,b) + + (7) + (8) + (1) alternativ (3) + (9) + (10) + (11) + (12, b) + (13, b) + (14, b) + (15, b) + (16, b) + (17, b) + (18, b) + (19, b).

În toate cazurile, prin alegerea corespunzătoare a materialelor astfel încît să aibă coeficienți de dilatare mai mici de la exterior către interior, ca și prin operarea în sens antagonist asupra lungimilor manșoanelor și flanșelor se poate reduce valoarea eforturilor unitare din șuruburi, astfel încît să avem satisfăcute condițiile $\sigma_s^T < \sigma_c^t$ (pentru asamblări normale), respectiv $(\sigma_s^T) < \sigma_c^t$ (pentru asamblări descărcate prin mufe).

În realitate, rigiditatea flanșelor nu este infinită și deci nici deformațiile nule. Din acest punct de vedere se poate conchide că eforturile unitare din șuruburi — deteminate cu metoda indicată — sînt, la prima vedere, cu mult acoperitoare. În realitate, fenomenul este cu mult mai complicat, dovedindu-se, prin efectuarea de măsurători, că temperaturile considerate în calculul dilatărilor diferitelor elemente ale asamblării sînt valabile numai în condițiile unui transfer de căldurăîn regim staționar — condiție care se atinge abia la 3—4 ore după intrarea în regim. În perioadele tranzitorii, opriri bruște, porniri în special, gradientul de temperatură pentru diversele elemente ale asamblării este și mai mare. Această condiție nu a fost luată în considerație, considerîndu-se acoperită de ipoteză.

2. Fisurarea plăcilor tubulare fixe

După [1], acest fenomen s-a observat numai în cazul unor șocuri termice cu viteze de răcire foarte mari și în cazul plăcilor construite din oțeluri feritico-martensitice de tipul A-347 (conform ASTM).

Fisuri de adîncimi de circa 5 mm s-au observat pe fața opusă fasciculului, la nivelul primului rînd de tuburi. În țara noastră, acest fel de accidente nu

au fost observate pînă în prezent. În cele ce urmează sînt expuse enunțiativ cauzele care duc la astfel de distrugeri; în final se indică soluțiile constructive de prevenire. În articol nu s-a prevăzut o dezvoltare matematică pentru calculele de verificare aferente, pentru motivul că datorită asimetriei metoda dezvoltată ar fi trebuit să fie o teorie neliniară cu coeficienți determinați experimental prin măsurători tensiometrice.

Limitat la cadrul menționat, în această problemă foarte dificilă se pot enunța:

— Considerată ca o placă circulară — slăbită prin găurire —, sub acțiunea presiunii diferențiale, în placă se dezvoltă eforturi unitare radiale și tangențiale — de presiune, —, avînd valori maxime în zona centrală.

— Datorită asamblării prin mandrinare, în zona limitrofă asamblării tub-placă are loc o strangulare a transferului de căldură, care în condiții de regim duce la supraîncălziri locale. Aceste supraîncălziri influențează negativ placa prin micșorarea caracteristicilor fizico-mecanice ale materialului și prin dezvoltarea în zona centrală a unor dilatări intensive.

— Coroana periferică exterioară a plăcii-delimitată către interior de diametrul exterior al garniturii — și care circumscrie zona centrală, datorită unei răciri mai intense și în afara influenței supraîncălzirilor locale, se află, în condiții de regim, la o temperatură mai scăzută, deci se dilată mai puțin decît zona centrală. Datorită acestor condiții de funcționare speciale, în placă se manifestă un efect de autofrataj, care duce la dezvoltarea de eforturi unitare radiale și tangențiale de compresiune în zona centrală și de tracțiune în zona periferică. Aceste eforturi unitare termice se sumează cu eforturile unitare din presiune.

— Ca o complicație suplimentară a stărilor tensionale, în zona centrală a plăcii intervine încălzirea neuniformă a plăcii în dreptul și adiacent șicanei sau a șicanelor longitudinale, dacă sînt mai multe.

În lungul șicanelor, pe o lățime de 60—100 mm, placa este încălzită neuniform pe cele două fețe. Dacă această fișie ar lucra separat, sub acțiunea gradientului de temperatură s-ar dilata în conformitate cu legile dilatării (lungindu-se pe fața caldă și contractîndu-se pe cea rece), fără dezvoltarea de stări tensionale. Datorită însă rigidității plane, dilatarea este împiedicată și la limita fișiei se dezvoltă, în direcția radială și tangențială alte eforturi unitare suplimentare din încovoierea termică împiedicată.

— Ca urmare a suprapunerii celor trei solicitări în secțiunea diametrală — limitrofă șicanei — se dezvoltă o stare de solicitare plană în domeniul plastic.

— La opriri bruște, respectiv la răciri rapide, stările tensionale schimbă de sens, supunînd zona centrală, în special, în secțiunea critică — secțiunea diametrală orientată după direcția șicanei — la o solicitare de tracțiune intensă și cu salturi de repartiție, care duce la efectele menționate de fisurare a plăcilor.

Pentru preîntîmpinarea dezvoltării în succesiune a acestor efecte se recomandă adoptarea următoarelor soluții constructive:

a. Limitarea plăcii tubulare cît mai aproape de diametrul exterior al garniturii.

b. Micșorarea grosimii plăcii tubulare după depășirea diametrului de înscriere în placă (diametrul tangent la tuburile extreme).

c. Reducerea efectului de concentrare a rezistențelor și diminuarea supraîncălzirilor locale — în jurul asamblărilor prin mandrinare a tuburilor cu placă — prin aplicarea după mandrinare a unei suduri de etanșare de secțiune redusă.

d. Utilizarea pentru confecționarea plăcilor de materiale care, satisfăcînd condițiile de rezistență și coroziune, au în același timp coeficienți de dilatare ε^t cît mai mici, ca, de exemplu, oțelurile 310, (conform ASTME).

e. Reducerea la minimum a supraîncălzirilor locale ale plăcii tubulare în jurul șicanei, asigurînd transmiterea prin conductibilitate a unui flux maxim. Acest lucru se realizează prin adoptarea de șicane de lățime cît mai mică ca și prin deformarea rețelei de distribuție a fasciculului în sensul îndepărtării primului rînd de țevi adiacente (limitrofe) șicanei.

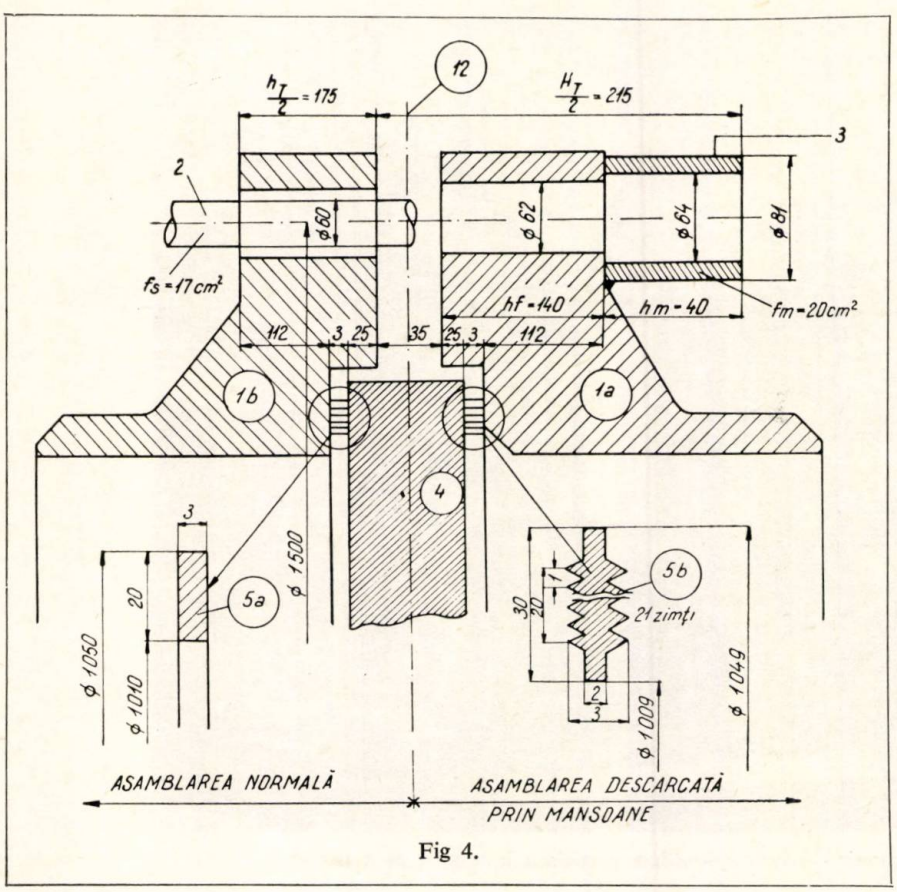


Fig 4.

3. Aplicație numerică pentru calculul de verificare al dezetanșării

Să se efectueze calculul de verificare la dezetanșare și să se remedieze, prin aplicarea de mufe, asamblările duble prin flanșe de la schimbătoarele de efluent din instalația RC avînd elementele constructive și condițiile de funcționare de mai jos.

Date de calcul

Conform [4], pentru asamblarea dublă (cameră-placă-corp) elementele dimensionale, calitățile de material, condițiile de lucru și parametrii de calcul sînt indicate în figura 4. Rezolvarea sistematizată a calculului conform tabelei 3 este indicată în tabela 4.

4. Concluzii

Principalele concluzii care se pot trage din prezentul articol sînt:

— Adoptarea soluțiilor constructive și de proiectare indicate la paragrafele 1 și 2 pentru a preîntîmpina producerea defectelor specifice.

— Efectuarea pentru schimbătoarele tubulare grele a calculului de verificare la dezetanșare, indicat la punctul 1.

— Adoptarea soluției de remediere — prin mufare, indicată la aliniatul 1 f — în cazul unor schimbătoare tubulare existente la care s-a constatat pierderea etanșeității sau la care, urmînd să fie folosite în condiții mai severe, la verificarea prin calcul rezultă riscul de dezetanșare. Aceeași recomandare se face și pentru schimbătoarele tubulare funcționînd în condiții de limită, în scopul măririi gradului de siguranță și al economisirii garniturii.

— Necesitatea de a se prevedea plăci tubulare de rezervă pentru aparatele de schimb de căldură tubulare — greu solicitate și confecționate din materiale avînd coeficienți de dilatare ε^t mari — în special cele aprovizionate din import.

— Protejarea plăcilor tubulare greu solicitate prin sudarea suplimentară a țevilor.

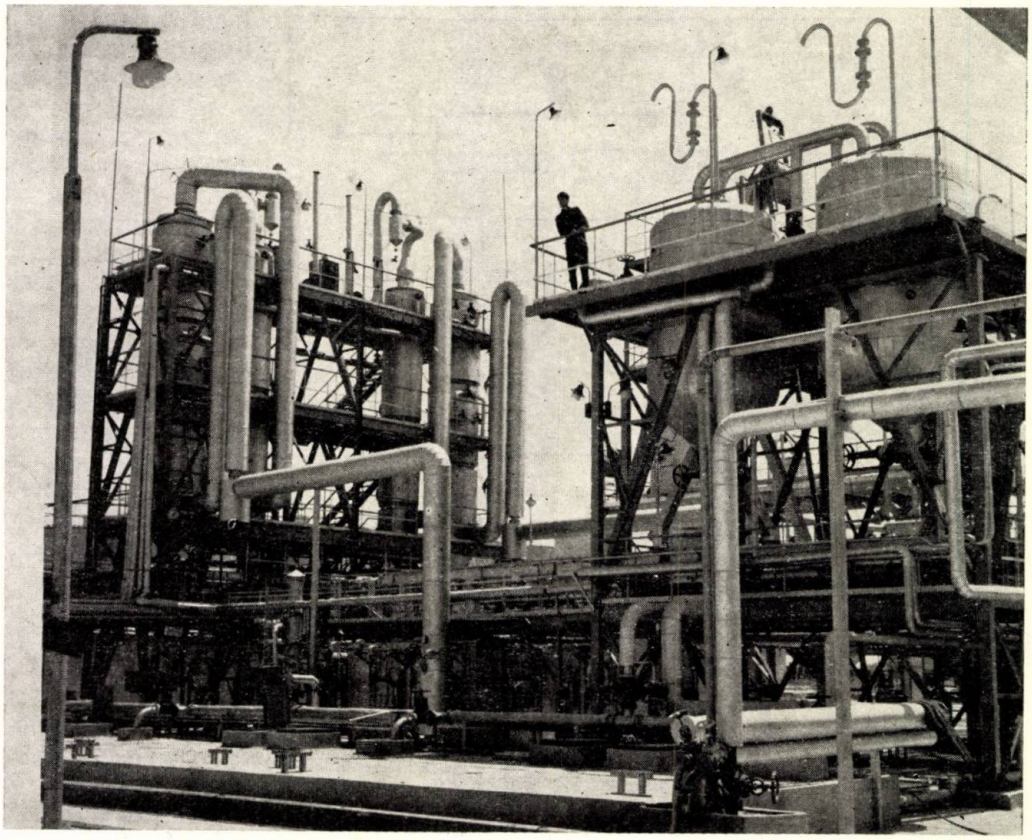
— Utilizarea pentru asamblările în flanșe a schimbătoarelor greu solicitate de garnituri metalice cu rizuri similare tipului „Johnson Manville".

— Efectuarea la revizii a unui control mai amănunțit al plăcilor tubulare de la schimbătoarele grele în special în cazul opririlor forțate efectuate în cursul iernii.

— Dezvoltarea unei baze de calcul de verificare pentru preîntîmpinarea fisurării plăcilor.

Bibliografie

1. Donald J. Bergman. A new approah to high. Temperature Exchanger Problems. În: Hydrocarbon Processing, nr. 10, oct. 1966.
2. Jurgenson. H. V. Elastritat und Fesigkeit in Rohrleitingsbau.
3. *** Din 2505/1964, Berechunng von Flanschverbindungen.
4. *** Documentație de execuție Institutul I.P.I.P.—M.P. pentru schimbătoare de efluent, Instalația RC.



Combinatul chimic — Craiova — vedere parțială a instalației de acetilenă

V. Ioniță, Gr. Pop și R. Boieru

Cercetări privind obținerea unor catalizatori utilizați la sinteza anhidridei maleice, prin oxidarea cu aer a benzenului

Fabricarea industrială a anhidridei maleice a început după 1920, dată la care Weiss și Downs au comunicat [1] primele lor rezultate privind oxidarea catalitică, în fază de vapori, a benzenului [1]. Prețul ridicat al produsului, ca urmare a randamentelor relativ mici ale reacției, cît mai ales a dificultăților de separare a produsului în stare pură, a făcut ca pînă în 1950 producția mondială de anhidridă maleică să nu depășească 10 000 t/an. După 1955, această producție a crescut brusc, ajungîndu-se în 1965 la capacități instalate de peste 150 000 t/an [2].

Paralel cu această dezvoltare, a avut loc și o importantă lărgire a domeniilor de utilizare, a anhidridei maleice, care în prezent constituie materia primă de bază pentru fabricarea poliesterilor nesaturați, a unor plastifianți, adezivi, a unor produse chimice pentru agricultură și medicamente.

Productivitatea instalațiilor de sinteză a anhidridei maleice și prețul de cost al produsului sînt direct influențate de activitatea catalizatorului pe bază de vanadiu-molibden, singurul utilizat pînă în prezent la scară industrială.

Durata de viață a catalizatorului în cele mai bune instalații nu depășește 1—2 ani. Într-o serie de lucrări anterioare [3] unul dintre autori a arătat că activitatea acestor catalizatori poate fi sensibil îmbunătățită prin adaosuri de tip promotor [4]. Din studiul unor proprietăți fizice, legate mai ales de proprietățile electronice ale catalizatorilor, s-a ajuns la concluzia că adaosurile cele mai eficiente pentru catalizatori pe bază de oxizi de vanadiu și molibden sînt Ag, Cu și Zn [5]. Aceste concluzii teoretice au fost verificate experimental în laborator numai în cazul catalizatorului pe bază de V—Mo—Ag [4]. Ulterior Holsen J. N [6] efectuează studii cinetice pe acest catalizator, găsind că reacția este de ordinul 1 în raport cu benzenul și ordinul zero în raport cu oxigenul. Recent a fost confirmată în două brevete activitatea de promotor a Cu [7] și Zn [8].

În continuarea lucrărilor noastre mai vechi, am considerat mai interesant să cercetăm corelația, activitate-selectivitate a catalizatorului pe bază de V_2O_3—MoO_5, în raport cu natura promotorului Ag, Cu, Zn. Suportul catalizatorului este aluminiul metalic. Pentru aceasta am utilizat o instalație pilot, construită dintr-un element de reactor industrial.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Descrierea instalației pilot

Schema instalației pilot pentru oxidarea în fază de vapori a benzenului este arătată în schița din figura 1.

Aerul din rețeaua laboratorului, la o presiune de 3 atm, este introdus în circuitul de reacție prin manevrarea ventilului R_1, iar după ce trece prin turnurile de purificare *1* umplute cu cărbune activ se măsoară cu rotametrul *2* presiunea de alimentare citindu-se la monometrul *3*. Reactorul *4* este constituit dintr-un tub catalitic, din V_2A, cu lungimea egală cu 3 000 mm și diametrul de 25 mm. Tubul catalitic este introdus într-o manta cu lungimea de 2 800 mm și diametrul de 108 mm. Mantaua este înfășurată în exterior cu un sistem de încălzire constituit din trei rezistențe electrice de cîte 2 kW fiecare, alimentate cu curent electric prin intermediul autotransformatoarelor A_1, A_2 și A_3. În interior mantaua este umplută cu un amestec de azotit de sodiu — azotat de potasiu, a cărui agitare este asigurată de aerul barbotat prin țeava barbotoare *7*, măsurat cu rotametrul *6*.

În interior, tubul catalitic are o tije metalică cu diametrul de 6 mm în care se introduce termocuplul legat la milivoltmetrul T_1. Termocuplul poate fi deplasat pe toată înălțimea stratului de catalizator. Temperatura băii de săruri este măsurată în trei puncte cu ajutorul a trei termocupluri dintre care două sînt legate la milivoltmetrul *T*, prin intermediul unui comutator cu 12 poziții, iar cel din mijloc la logometrul-indicator D_1 care permite menținerea automată a temperaturii în zona de mijloc a reactorului. Cu ajutorul ventilului ac R_3, o cotă parte de

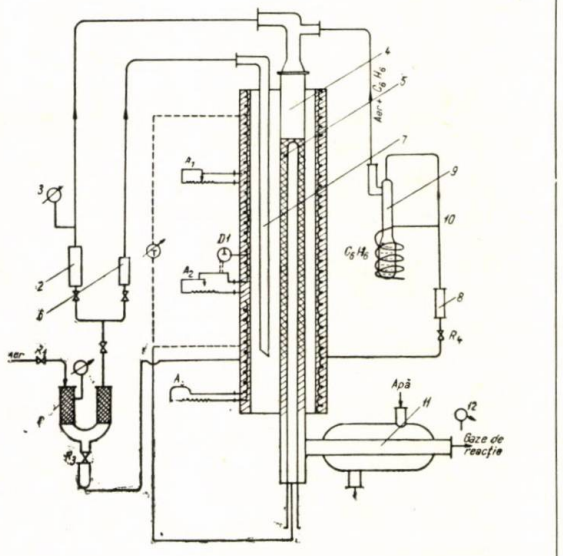


Fig. 1. Schema procesului tehnologic de fabricare a anhidridei maleice (sinteza):

1 — turn cu cărbune activ; *2* — rotametru (aer reacție); *3* — manometru; *4* — tub catalitic; *5* — baie de încălzire cu săruri; *6* — rotametru (aer pentru barbotare); *7* — barbotor; *8* — rotametru (aer antrenare C_6H_6); *9* — vas de antrenare; *10* — termostat; *11* — răcitor cu apă; A_1, A_2, A_3 — autotransformatoare; R_1, R_2, R_3, R_4 — ventile; T_1 — indicator de temperatură; D_1 — regulator de temperatură.

aer se măsoară cu ajutorul rotametrului *8* și se introduce în vasul de barbotare cu benzen *9*, a cărui temperatură este menținută constant cu ajutorul ultratermostatului *10*. Amestecul aer-benzen se introduce, împreună cu fluxul principal de aer, la partea superioară a reactorului. Raportul de aer-benzen se menține riguros constant prin controlul temperaturii la vasul de barbotare *9*. Gazele de reacție sînt răcite în schimbătorul de căldură *11* și apoi trecute la sistemul de captare a produselor de reacție, constituit din trei vase spălătoare umplute cu apă. Debitul total de gaze de reacție se măsoară cu ajutorul contorului uscat, integrator *12*.

Metode de analiză

Analiza benzenului. S-a făcut cromatografic cu un Pancromatograph, cu detector cu flacără de ionizare, utilizîndu-se o coloană cu lungimea de 1,5 m, fază staționară Apiezon L. 20% pe cromosorb, la un debit de 50 ml/min N_2 ca gaz purtător. Temperatura la care s-a lucrat a fost de 100°C. Benzenul tehnic utilizat, obținut de la Rafinăria 7 Brazi, a avut puritatea de 99,2% restul pînă la 100% fiind naftene și parafine.

Produsele de reacție au fost reținute cantitativ prin absorbție în apă, în trei trepte. În soluția apoasă s-a analizat anhidrida maleică și benzochinona iar din gaze, CO_2.

Analiza anhidridei maleice: 10 ml soluție se titrează cu NaOH 0,1 n în prezența fenolftaleinei. Se calculează cantitatea totală de anhidridă maleică obținută. Notîndu-se această cantitate cu *a* (g) și benzenul consumat cu *b* (g), randamentul *n* a fost exprimat astfel:

$$n = \frac{a}{b} \times 100.$$

Puritatea anhidridei maleice s-a determinat gravimetric, sub formă de maleat de bariu.

Se ia o cantitate de soluție de acid maleic în care se găsesc aproximativ 0,2 g acid maleic, se diluează cu apă la 10—15 ml și se adaugă 10 ml soluție $BaCl_2$ 5%. Soluția se alcalinizează cu NH_4OH și se diluează cu 60—70 ml alcool etilic 95%. Precipitatul obținut se filtrează pe creuzet filtrant, se spală cu soluție alcoolică 1:1, se usucă la 110°C și se cîntărește ca maleat de bariu monohidrat.

Factorul de transformare a maleatului de bariu monohidrat în anhidridă maleică $f = 0{,}366$.

Dozarea benzochinonei. La 50 ml soluție de acid maleic se adaugă 10 ml H_2SO_4 10% și 10 ml KI 10%. Se lasă 10 min la întuneric, se adaugă cîteva picături de amidon 0,5% și se titrează cu $Na_2S_2O_3$ 0,1n.

Analiza CO_2. În două vase barbotoare se introduc 50 ml soluție $Ba(OH)_2$ n/2. Se trec 10 l gaze de reacție, timp de aproximativ 15 min, apoi excesul de $Ba(OH)_2$ se titrează cu HCl 0,1/n în prezența fenolftaleinei. În prealabil se face o probă martor cu 50 ml $Ba(OH)_2$ în care s-a barbotat 10 l aer.

Rezultatele experimentale

Rezultatele obținute la experimentarea catalizatorilor $V_2O_5 \cdot MoO_3 + Ag_2O$, $V_2O_5 \cdot MoO_3 + ZnO$ și $V_2O_5 \cdot MoO_3 + Cu_2O$ sînt prezentate diagramele din figurile 2, 3 și 4.

Aceste diagrame sînt trasate pe baza valorilor medii obținute în peste 140 de experiențe.

Aceste date arată că randamentul în anhidridă maleică depinde în mare măsură de compoziția catalizatorilor, viteza volumetrică a reactanților, temperatura de reacție și raportul aer: benzen.

Pentru toți cei trei catalizatori încercați, temperatura optimă de reacție este de 425—435°C. Pînă la un raport aer: benzen = 100, randamentul în anhidridă maleică crește cu micșorarea concentrației benzenului în aer, însă în paralel productivitatea instalației scade. Raportul optim este de 60—70.

Curbele randament-viteză volumetrică prezintă de asemenea maxime caracteristice pentru toate cazurile experimentate (fig. 2, 3 și 4).

Din figura 2, în care sînt prezentate rezultatele experimentale obținute în condiții de temperatură și raport aer — benzen optime, rezultă că activitatea maximă prezintă catalizatorul 2 ($V_2O_5 \cdot MoO_3$+ ZnO), a cărui viteză volumetrică optimă se situează la 2 600 N 1/1 catalitazor/h. Selectivitatea acestui

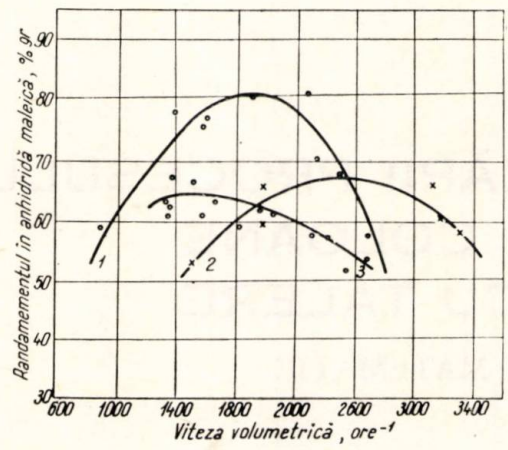


Fig. 2. Dependența randamentului în anhidridă maleică de viteza volumetrică a reactanților:
Catalizator de: *1* — $V_2O_5.MoO_3+Ag_2O$; *2* — $V_2O_5.MoO_3+ZnO$; *3* — $V_2O_5 \cdot MoO_3+Cu_2O$; temperatura de reacție: 425—435°C; raport aer: benzen (greutate): 65—75.

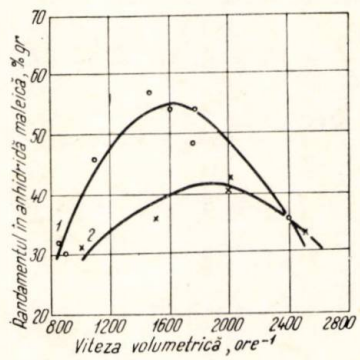


Fig. 3. Dependența randamentului în anhidridă maleică de viteza volumetrică a reactanților:
Catalizator de: *1* — $V_2O_5.MoO_3+Ag_2O$; *2* — $V_2O_5.MoO_3+ZnO$; temperatura de reacție: 425°C; raport aer: benzen (greutate): 30.

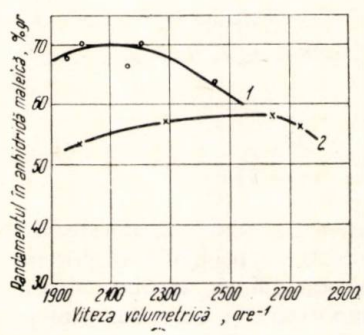


Fig. 4. Dependența randamentului în anhidridă maleică de viteza volumetrică a reactanților:
Catalizator de: *1* — $V_2O_5.MoO_3+Ag_2O$; *2* — $V_2O_5.MoO_3+Cu_2O$. temperatura de reacție: 440°C; raport aer: benzen (greutate) 65—75.

catalizator este însă redusă, cantitatea de benzochinonă formată ajungînd pînă la 1%, iar arderea totală la CO_2 reprezentînd peste 10% din benzenul introdus în reacție.

Conversiile maxime de 80% greutate au fost obținute pe catalizatorul $V_2O_5.MoO_3+Ag_2O$, la viteze volumetrice 2 000 N 1/1 catalizator/h. De asemenea, selectivitatea acestui catalizator este mai bună decît a catalizatorului activat cu ZnO. Cantitatea de benzochinonă formată în condițiile optime de lucru a fost de 0,2% greutate față de anhidrida maleică, iar transformarea benzenului în CO_2 mai mică de 4% molare.

Catalizatorul $V_2O_5.MoO_3+CuO$ este selectiv, dar prezintă o activitate catalitică mai redusă decît catalizatorii activați cu Ag_2O și ZnO. Transformarea benzenului în benzochinonă pe acest catalizator este de 0,4 — 0,7% iar arderea la CO_2 — reprezintă 7—8% molare pentru condiții de lucru apropiate de cele optime.

Prin compararea figurilor 2, 3 și 4 se poate deduce că în condițiile de lucru indicate catalizatorul $V_2O_5.MoO_3+Ag_2O$ dă performanțe superioare catalizatorilor activați cu ZnO și Cu_2O, atît în ceea ce privește activitatea, cît și selectivitatea.

Consumul specific de 1,25 kg benzen/kg anhidridă maleică obținut pe acest catalizator în condiții optime de temperatură, viteză volumetrică și concentrație este comparabil cu consumurile specifice realizate în instalații industriale.

CONCLUZII

S-au experimentat în instalație pilot, în condiții similare cu condițiile industriale de lucru, trei catalizatori pe bază de vanadiu-molibden, activați prin adaosuri de cantități mici de Ag_2O, ZnO și Cu_2O, preparați la Combinatul petrochimic-Ploiești.

Prin variația principalilor parametri care influențează procesul: temperatura, viteza volumetrică și concentrația benzenului în amestecul de reacție, s-a stabilit că proprietăți catalitice optime, atît în ceea ce privește activitatea catalitică cît și selectivitatea, prezintă catalizatorul de vanadiu-molibden, activat cu argint.

Consumul specific realizat pe acest catalizator în condiții optime de lucru a fost de 1,25 kg benzen/kg anhidridă maleică.

Bibliografie

1. Weiss, J. M., Downs, C. R., Burn, C. H. Ind. Eng. Chem. **15**, 1923, p. 965.
2. *** Chemical Week, 2 ian. 1967, p. 17.
3. Pop, Gr., Studii și Cercetări, St. Chimice, Academia R.P.R., Baza Timișoara, **3—4**, 1959, p. 135; **3—4**, 1960, p. 313.
4. Pop Gr., Studii și Cercet., St. Chimice, Academia R.P.R., Baza Timișoara, **1—2**, 1961, p. 145.
5. Pop, Gr. Studii și Cercet., St. Chimice, Academia R.P.R., Baza Timișoara, **1—2**, 1962, p. 97.
6. Holsen, J. N. Thèse, Washington University, 1964.
7. Produits chimiques, Péchiney Saint Gobain, Patent francez, cl. B, j, C 07 c, nr. 1372.476(10.08.1964).
8. Nakagava Joiti, Ona Teţudzi, Oda Kendzo. Patent Japonez, Cl. 16 B 632, nr. 19,108 (21.09.1963).

Fr. Gothard, A. Halanay şi V. M. Popov

STUDIUL STABILIZĂRII PROCESULUI DE SEPARARE ÎN COLOANE DE RECTIFICARE CU TALERE

I. STUDIUL MODELULUI MATEMATIC

Evoluţia în timp a sistemelor dinamice pe care le reprezintă coloanele de rectificare cu talere determină numeroase fenomene, a căror cunoaştere este necesară pentru proiectarea ştiinţifică a aparatelor respective, atît de importante în ingineria chimică. Astfel, cunoaşterea influenţei în timp pe care o are variaţia anumitor parametri asupra compoziţiei distilatului şi a reziduului obţinut prin rectificare poate să indice condiţiile în care efectul oscilaţiilor respective poate fi redus la minimum, sau poate indica timpul necesar pentru ca efectul variaţiilor considerate asupra compoziţiei produselor separate să fie neglijabil.

Studiul fenomenelor care însoţesc evoluţia în timp a sistemelor dinamice de tipul coloanelor de rectificare formează obiectul mai multor studii [1–6] care, admiţînd, fără a demonstra pe cale matematică, stabilizarea spontană a sistemului perturbat, obţin rezultatele prin rezolvarea, mai ales cu ajutorul maşinilor de calcul, a sistemelor de ecuaţii reprezentînd modelul mai mult sau mai puţin simplificat al sistemului. Sau, evitînd complicaţiile ce derivă din modelul fizic, se folosesc relaţiile dintre variabile deduse pe cale statistică. Aceste căi, deşi duc la soluţii utile în multe cazuri practice, nu pot contribui la cunoaşterea mai aprofundată a fenomenului de bază.

Din aceste motive, lucrarea de faţă, după demonstrarea matematică a stabilizării procesului de rectificare cu talere, prezintă rezultatele studiului evoluţiei în timp a procesului de separare, aplicînd teoria stabilităţii al lui Liapunov, cu scopul deducerii unor relaţii dintre variabilele procesului şi timpul de stabilizare.

Coloana de rectificare cu talere constituie un sistem de mai multe faze lichide, alternînd cu tot atîtea faze de vapori. Se admite că pe fiecare taler se realizează o stare de echilibru şi că fiecare fază comunică numai cu fazele imediat învecinate, de compoziţie în general diferită, înlănţuite într-o conexiune dinamică. Prin construcţia coloanei şi operarea ei se realizează un transport de substanţă în fazele vapori şi lichide în contracurent. În coloană, la locul potrivit se introduce un amestec cu aceeaşi compoziţie ca a amestecului lichid din coloană şi se elimină la extremităţi cantităţile de distilat şi de reziduu echivalente, astfel încît sistemul conservă cantitatea de substanţe cu care este încărcat (verifică bilanţul de materiale).

Folosind notaţiile obişnuite şi neglijînd cantitatea de vapori faţă de cantitatea de lichid de pe talere, admiţînd că coloana se alimentează cu lichid la punctul de fierbere, se poate scrie:

$$H_n \cdot \frac{dx_n}{dt} = V_{n-1} \cdot y_{n-1} - L_n x_n - P \cdot y_n$$

$$H_{n-1} \cdot \frac{dx_{n-1}}{\mathrm{dt}} = L_n x_n + V_{n-2} y_{n-2} - L_{n-1} x_{n-1} - V_{n-1} y_{n-1}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$H_{n-m} \cdot \frac{dx_{n-m}}{\mathrm{dt}} = L_{n-m+1} x_{n-m+1} - V_{n-m+1} y_{n-m+1} + L_{n-m} \cdot x_{n-m} + V_{n-m} y_{n-m} + F \cdot x_f$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$H_1 \cdot \frac{dx_1}{\mathrm{dt}} = L_2 \cdot x_2 - V_1 \cdot y_1 - W \cdot x_1$$

unde:

$$V_1 = L_1 - W = V_2 = V_3 = \ldots = V_{n-m+1} = V_{n-m} = \ldots = V_n$$

$$L = V_n - P = L_n = L_{n-1} = \ldots = L_{n-m+1} + F = \ldots = L_2$$

$$y_k = \frac{\alpha x_k}{1 - (\alpha - 1) x_k} \qquad (k = 1, 2 \ldots n)$$

De asemenea s-a admis că amestecul studiat este un amestec ideal, s-a neglijat transportul de materie datorită transportului de căldură şi s-a admis că debitul de vaporizare şi de reflux sînt constante în lungul coloanei.

Se consideră sistemul fizic astfel definit într-o stare staţionară arbitrară, ceea ce corespunde la soluţia sistemului matematic pentru $dx/dt=0$; în momentul $t=0$ intervine o perturbare care corespunde unei schimbări discrete a unei condiţii care se comandă

din exterior. În practică una dintre condițiile care influențează cel mai frecvent procesul este compoziția de alimentare x_f. De aceea, în această parte a lucrării se studiază numai efectul perturbației care intervine în compoziția alimentării, toate celelalte condiții rămînînd virtual constante.

În urma schimbării compoziției de alimentare se schimbă treptat compoziția lichidului de pe talerul de alimentare, urmînd, datorită transportului de materie dintre talere, în conexiune dinamică, schimbarea compoziției tuturor fazelor din coloană. În final, dacă nu intervine nici o altă cauză exterioară, așa cum se admite în lucrarea de față, întregul sistem trebuie să se apropie unei noi stări staționare, în virtutea aceleași relații care determină existența stării staționare inițiale, aceasta fiind aleasă în mod arbitrar.

Schimbarea bruscă a unor condiții în sistemul inițial poate fi considerată ca o *modificare* a condițiilor inițiale pentru sistemul matematic după ce a intervenit *schimbarea*, și astfel stabilizarea procesului revine la proprietatea de stabilitate a primului sistem, problemă studiată în cadrul teoriei stabilității după Liapunov, și care va fi folosită în lucrare pentru rezolvarea problemei propuse.

Evoluția spontană a sistemului perturbat dintr-o stare arbitrară spre o stare de echilibru este o consecință a structurii sistemului studiat, format dintr-o serie de sisteme lichid-vapori în conexiune dinamică. Deoarece stabilizarea sistemului nu rezultă imediat și din sistemul de ecuații, studiul matematic al fenomenului trebuie să înceapă prin a demonstra, cu ajutorul sistemului de ecuații, a următoarelor proprietăți, care din punct de vedere fizic par evidente:

1) dacă $0<x_k(0)<1$ atunci $0\leqslant x_k(t)\leqslant 1$;

2) există un punct staționar x_k^* al sistemului cu $0\leqslant x_k^*\leqslant 1$ și acest punct este unic;

3) punctul staționar $x_1^*\ldots x_n^*$ este asimptotic stabil în mare în regiunea $0\leqslant x_k\leqslant 1$. Aceasta înseamnă că pentru orice soluție, cu condițiile inițiale $x_k(0) \leftarrow [0,1]$, avem $\lim\limits_{t\to\infty} x_n(t) = x_k^*$.

1. Dacă $x_k(0)\geqslant 0$ atunci $x_k(t)\geqslant 0$ pentru toți $t\geqslant 0$. Într-adevăr, fie t_M marginea superioară a componentei care conține originea mulțimii valorilor t pentru care, oricare ar fi k, $x_k(t)\geqslant 0$. Dacă $t_M\neq\infty$ se ajunge la o contradicție. Avem $x_k(t_M)=0$ pentru cel puțin un indice k (altfel t_M nu ar fi margine superioară) $x_i(t)\geqslant 0$ pentru $0<t<t_M$, oricare ar fi indicele i. Din $x_k(t)\geqslant 0$ pentru $t<t_M$ și $x_k(t_M)=0$ rezultă $(dx_k/\mathrm{d}t)\leqslant 0$ pentru $t=t_M$. Pe de altă parte, se observă că din $x_k(t_M)=0$ rezultă și $y_k(t_M)=0$. Dacă $x_k(t_M)=0$ pentru toți indicii k, se deduce $(dx_f/\mathrm{d}t)=Fx_f/H_j>0$ în punctul t_M, ceea ce este contradictoriu. Dacă nu avem $x_k(t_M)=0$ pentru toți indicii k, fie l_1 cel mai mic indice și l_2 cel mai mare indice pentru care are loc proprietatea. Dacă $l_2=n$, atunci $l_1>1$; avem pentru $t=t_M$ $(dx_{l1}/\mathrm{d}t)=(V_{l1}y_{l1}/H_{l1})>0$, ceea ce este din nou contradictoriu (dacă $l_1=j$, se mai adaugă un termen pozitiv, ceea ce păstrează contradicția). Dacă $l_2<n$, avem pentru $t=t_M$ $(dx_{l2}/\mathrm{d}t)=(L_{l1+1}\cdot x_{l1}+1/H_{l2})>0$, și din nou se ajunge la o contradicție.

Dacă $x_k(0)\leqslant 1$, atunci $x_k(t)\leqslant 0$ pentru toți $t\geqslant 0$. Ca mai sus, fie t_M marginea superioară a componentei conținînd pe $t=0$ a mulțimii valorilor t pentru care $x_k(t)\leqslant 1$, oricare ar fi indicele k. Dacă $t\neq\infty$ se obține din nou o contradicție.

Dacă $t_M\neq\infty$ avem $x_k(t)=1$ pentru cel puțin un indice k, $x_i(t_M)\leqslant 1$ pentru $0\leqslant t\leqslant t_M$ oricare ar fi i, deci $(dx_k/\mathrm{d}t)\geqslant 0$ pentru $t=t_M$ pentru toți indicii k pentru care $x_k(t_M)=1$.

Dacă $x_k(t_M)=1$ pentru toți indicii k, rezultă $y_k(t_M)=1$ pentru toți indicii k și atunci pentru $t=t_M$ avem:

$$\frac{dx_j}{\mathrm{d}t}=\frac{L_{j+1}}{H_j}+\frac{V_{j-1}}{H_j}-\frac{L_j}{H_j}-\frac{V_j}{H_j}+$$

$$\frac{Fx_f}{H_j}=-\frac{F}{H_j}+\frac{Fx_f}{H_j}<0,$$

ceea ce este contradictoriu. Dacă egalitatea nu are loc pentru toți indicii k, fie ca mai sus l_2 cel mai mare și l_1 cel mai mic dintre indicii pentru care egalitatea are loc. Dacă $l_2=n$, atunci avem pentru $t=t_M$:

$$\frac{dx_{l_1}}{\mathrm{d}t}=\frac{L_{l_1+1}}{H_{l_1}}+\frac{V_{l_1-1}\cdot y_{l_1-1}}{H_{l_1}}=\frac{L_{l_1}}{H_{l_1}}-\frac{V_{l_2}}{H_{l_1}}$$

Din $x_{l_1-1}(t_M)>1$ rezultă $y_l(t_M)<0$ și deci $(dx_{l_1}/\mathrm{d}t)<0$, ceea ce este contradictoriu. Dacă $l_2<n$, avem pentru $t=t_M$:

$$\frac{dx_{l_2}}{\mathrm{d}t}=\frac{L_{l_2+1}\cdot x_{l_2+1}}{H_{l_2}}=\frac{V_{l_2-1}}{H_{l_2}}-\frac{L_{l_2}}{H_{l_2}}+\frac{V_{l_2}}{H_{l_2}}$$

Din $x_{l_2}(t_M)<1$ rezultă $(dx_{l_2}/\mathrm{d}t)<0$, ceea ce este contradictoriu.

2. Din ecuația $V_{n-1}y_{n-1}-L_nx_n-V_ny_n=0$ se obține:

$$y_{n-1}=(L_nx_n+V_ny_n)/V_{n-1}$$

Deoarece y_n este o funcție crescătoare de x_n, rezultă că y_{n-1} este o funcție crescătoare de x_n. Dacă y_{n-1} este o funcție crescătoare de x_{n-1} și această funcție crescătoare poate fi inversată, deci x_{n-1} este funcție crescătoare de y_{n-1}, deci de x_n. Se notează $x_{n-1}=\varphi_{n-1}(x)$. Adunînd primele două ecuații, se obține: $-V_ny_n+V_{n-2}y_{n-2}-L_{n-1}x_{n-1}=0$, deci $y_{n-2}=(L_{n-1}x_{n-1}+V_ny_n)/V_{n-2}$, de unde se deduce așa cum s-a arătat, $x_{n-2}=\varphi_{n-2}(x_n)$, φ_{n-2} fiind crescătoare. Continuînd în același mod, se obțin funcțiile $\varphi_k(x_k)$, $k\geqslant j$. Din ultima ecuație rezultă $x_2=(L_1x_1+V_1y_1)/L_2$, deci $x_2=\psi_2(x_1)$, ψ_2 fiind crescătoare. Adunînd ultimele două ecuații, se obține $L_3x_3-V_2y_2+-L_1x_1=0$, deci $x_3=(L_1x_1+V_2y_2)/L_3$, deci $x_3=\psi_3(x_1)$, cu ψ_3 crescătoare. Continuînd în același mod, se obțin funcțiile $\psi_k(x_1)$, $k\leqslant j$. Egalînd cele două valori obținute pentru x_j, rezultă $\varphi_j(x_n)=\psi_j(x_1)$.

Pe de altă parte, adunînd toate ecuațiile, se obține:

$$Fx_j=V_ny_n+L_1x_1=V_ny_n+L_1\psi_j[\varphi_j(x_n)]=\Phi(x_n)$$

unde funcția Φ este crescătoare, deci soluția, dacă există, este unică. Se observă că $\varphi_k(0)=0$, $\psi_k(0)=0$, deci $\Phi(0)=0<Fx_f$, iar $\varphi_k(1)=1$, (căci $y_{n-1}(1)=1$, deci $\varphi_{n-1}(1)=1$ etc.) $\psi_k(1)=1$, deci $\Phi(1)=V_n+L_1=F>Fx_f$. Rezultă că ecuația $\Phi(x_n)=Fx_f$ admite o soluție cuprinsă între 0 și 1 și această soluție este unică. Avem apoi $x_1^*=\overline{\psi}_j'[\varphi_j(x_n^*)]$ și mai departe $x_k^*=\varphi_k(x_k^*)$, unde $j\leqslant k\leqslant n$, $x_k^*=\psi_k(x_1^*)$, $1\leqslant k\leqslant j$

Se observă că:

$$x_2^*=\frac{1}{L_2}(L_1x_1^*+V_1y_1^*)>\frac{1}{L_2}(L_1x_1^*+V_1x_1^*)=$$

$$=\frac{L_1+V}{L_2}x_1^*=x_1^*$$

şi:

$$y^*_{n-1} < \frac{1}{V_{n-1}}(L_n y^*_n + V_n y_n) = \frac{L_n + V_n}{V_{n-1}} \cdot y^*_n = y_n,$$

$$y^*_{n-1} < y^*_n \text{ deci } x_{n-1} < x^*_n$$

Este de remarcat că aceste rezultate au fost obţinute fără a se apela la forma specială a ecuaţiei de echilibru (între x_k şi y_k), ci numai la faptul că $y_k(0) = 0$, $y_k(1) = 1$ şi că y_k este monoton crescătoare. Cînd y_k are forma specială $y_k = \alpha x_k/[1 + (\alpha - 1)x_k]$, cu $\alpha > 1$, atunci găsirea lui x^*_n revine la găsirea rădăcinii cuprinse între 0 şi 1 a unui polinom, ceea ce se poate face efectiv, folosind de exemplu metoda coardelor şi tangentelor.

3. Pentru demonstrarea stabilităţii asimptotice a soluţiei staţionare, se consideră familia de intervale $a \leqslant x_n \leqslant b$, $\varphi_k(a) \leqslant x_k \leqslant \varphi_k(b)$, $k = n-1, \ldots j$; $\psi_k[\psi_j^{-1}(\varphi_j(a))] \leqslant x_k \leqslant \psi_k[\psi_j^{-1}(\varphi_j(b))]$, $k = j-1, \ldots 2$; $\psi^{-1}(\varphi_j(a)) \leqslant a \leqslant \psi_j^{-1}(\varphi_j(b))$.

Pentru $a = b = x^*_n$ intervalele se strîng în punctul staţionar. Dacă $x_k = \varphi_k(a)$, rezultă:

$$H_k \cdot \frac{dx_k}{dt} = L_{k+1}x_{k+1} + V_{k-1}y_{k-1} - L_k\varphi_k(a) - V_k y_k$$

$$\varphi_{k-1}(a) \leqslant x_{k-1} \leqslant \varphi_{k-1}(b), \quad \varphi_{k+1}(a) \leqslant x_{k+1} \leqslant \varphi_{k+1}(b)$$

deci:

$$H_k \cdot \frac{dx_k}{dt} \geqslant L_{k+1}\varphi_{k+1}(a) + V_{k-1}y_{k-1}\varphi_{k-1}(a) - L_k\varphi_k(a) - V_k y_k \varphi_k(a) = 0$$

ceea ce arată că faţa $x_k = \varphi_k(a)$ este tăiată spre interiorul intervalului.

Dacă $x_k = \varphi_k(b)$, se obţine:

$$H_k \cdot \frac{dx_k}{dt} = L_{k+1}x_{k+1} + V_{k-1}y_{k-1} - L_k\varphi_k(b) - V_k y_k$$

deci:

$$L_{k+1}\varphi_{k+1}(b) + V_{k-1}y_{k-1}\varphi_{k-1}(b) - L_k\varphi_k(b) - V_k y_k \varphi_k(b) = 0$$

ceea ce arată că şi faţa $x_k = \varphi_k(b)$ este tăiată spre interiorul intervalului. Notînd:

$$\psi_j^{-1}[\varphi_j(a)] = a' \text{ şi } \psi_j^{-1}[\varphi_j(b)] = b'$$

se verifică la fel că şi feţele $x_k = \psi_k(a')$, $x_k = \psi_k(b')$ sînt tăiate spre interiorul intervalului.

Acelaşi tip de raţionament este valabil şi pentru indicele j. Din existenţa unei familii de intervale, care se strîng spre punctul staţionar şi care sînt tăiate spre interior de curbele integrale ale sistemului, rezultă stabilitatea simptotică a punctului staţionar. Demonstraţia revine la interpretarea geometrică a teoriei lui Liapunov [8].

Pentru evaluarea timpului de stabilizare se caută în continuare o metodă care să ducă la valoarea T, cu proprietatea că dacă $t > T$, atunci:

$$\sqrt{\sum_1^n [x_k(t) - x^*_k]^2} \leqslant \sqrt{\sum_1^n [x_k(o) - x^*_k]^2},$$

cu alte cuvinte, se caută timpul după care distanţa de la valorile $x_k(t)$ la valorile staţionare x_k se micşorează cu un multiplu dat faţă de cea existentă în momentul perturbaţiei. Pentru aceasta, se trece în modul obişnuit de la sistemul dat la sistemul liniar de primă aproximaţie. Notînd cu $z_k = x_k - x_k$ se obţine:

$$y_k - y^*_k = \frac{\alpha z_k}{[1 + (\alpha - 1)(x_k + z_k)][1 + (\alpha - 1)x^*_k]} = u^*_k z_k - \psi(z_k)$$

unde: $u^*_k = \alpha/[1 + (\alpha - 1)x^*_k]^2$, iar $\psi_k(z_k)$ conţine termenii de grad superior în z_k.

Sistemul de primă aproximaţie este un sistem de forma:

$$\frac{dz_1}{dt} = -g_{11}z_1 + g_{12}z_2$$

$$\frac{dz_k}{dt} = g_{k,k-1}z_{k-1} - g_{k,k}z_k + g_{k,k+1}z_{k+1}$$

$$\frac{dz_n}{dt} = g_{n,n-1}z_{n-1} - g_{n,n}z_n$$

unde:

$$g_n = (L_1 + M_1)/H_1; \quad g_{12} = L_2/H_1;$$

$$g_{k,k-1} = M_{k-1}/H_k; \quad g_{k,k} = (L_k + M_k)/H_k \; g_{k,k+1} = L_{k+1}/H_k; \quad g_{n,n-1} = M_{n-1}/H_n;$$

$$g_{n,n} = (L_n + M_n)/H_n; \quad M_j = V_j \cdot u^*_j$$

Se observă că matricea sistemului liniar de primă aproximaţie este o matrice de tip Jacobi normală [7], ceea ce reflectă faptul că evoluţia fenomenului pe un taler considerat este determinată practic direct numai de starea sistemului de pe talerele imediat învecinate. Pentru o asemenea matrice se demonstrează că valorile proprii sînt toate reale şi simple, ceea ce arată că stabilizarea se face fără oscilaţie, în concordanţă cu observaţiile experimentale asupra coloanelor de rectificare cu talere.

Din faptul demonstrat la punctul 3, că sistemul dat are o soluţie staţionară asimptotic stabilă, rezultă că termenii neliniari sînt mici şi pot fi neglijaţi în evaluarea timpului de stabilizare.

Folosind metoda indicată de V. M. Popov pentru sistemul de primă aproximaţie, s-a construit funcţia Liapunov de forma:

$$V = \frac{1}{2}g_{11}z_1^2 + \frac{1}{2}\frac{g_{11}}{g_{21}}g_{22}z_2^2 + \frac{1}{2}\frac{g_{12}g_{23}}{g_{21}g_{32}}g_{33}z_3^2 + \cdots + \frac{g_{12}\cdots g_{n-1,n}}{g_{21}\cdots g_{n,-1}}g_n z_n^2 - g_{12}z_1z_2 - \frac{g_{12}g_{23}}{g_{21}}z_2z_3 - \frac{g_{12}g_{23}g_{34}}{g_{21}g_{32}}z_3z_4 + \cdots - \frac{g_{12}g_{23}\cdots g_{n-1,n}}{g_{21}g_{32}\cdots g_{n-1,n-2}}z_{n-1}z_n$$

a cărei derivată în virtutea sistemului este:

$$\frac{dV}{dt} = -\left[\left(\frac{dz_1}{dt}\right)^2 + \frac{g_{12}}{g_{21}}\left(\frac{dz_2}{dt}\right)^2 + \frac{g_{12}g_{23}}{g_{21}g_{32}}\left(\frac{dz_3}{dt}\right)^2 + \cdots + \frac{g_{12}\cdots g_{n-1,n}}{g_{21}\cdots g_{n,n-1}}\left(\frac{dz_n}{dt}\right)^2\right]$$

Forma pătratică V este sigur pozitiv definită, deoarece dacă V/O, ar rezulta că sistemul liniar este nestabil, şi pe bzaa teoremei lui Liapunov ar rezulta nestabil şi sistemul neliniar, ceea ce ar contrazice rezultatul demonstraţiei de la punctul 3.

După aceasta, evaluarea timpului se obține scriind că $\lambda|z|^2 \leqslant V \leqslant \Lambda |z|^2$, unde $\lambda > 0$ este cea mai mică, iar Λ este cea mai mare dintre valorile proprii ale matricei formei pătratice V; cu $|z|^2$ s-a notat $\sum_1^n z_k^2$. Fie $\mu >$ o cea mai mică dintre valorile proprii ale matricei formei pătratice $-\frac{dV}{dt}$; rezultă $-\frac{dV}{dt} \leqslant -\mu|z|^2$. Dar $|z|^2 \geqslant \frac{V}{\Lambda}$, deci $\frac{dV}{dt} \leqslant -\frac{\mu}{\Lambda} V$, de unde se deduce:

$$V(t) \leqslant V(0) \cdot e^{-\mu t/\Lambda} \leqslant \Lambda |z(0)|^2 \cdot e^{-\mu t/\Lambda}$$

Pe de altă parte $V(t) \geqslant \lambda |z(t)|^2$, deci:

$$|z(t)|^2 \leqslant \frac{\Lambda}{\lambda} \cdot e^{-\mu t/\lambda} \cdot |z(0)|^2$$

Condiția ca $|z(t)| \leqslant \gamma |z(0)|$ va fi verificată dacă $\frac{\Lambda}{\lambda} e^{-\mu t/\Lambda} \leqslant \gamma$ deci dacă $\frac{\mu}{\Lambda} t \geqslant -\ln \frac{\lambda\gamma}{\Lambda} = \ln \frac{\Lambda}{\lambda\gamma}$ sau $t > \frac{\Lambda}{\mu} \ln \frac{\Lambda}{\lambda\mu}$.

Prin urmare, $T \leqslant \frac{\lambda}{\mu} \ln \frac{\Lambda}{\lambda\mu}$.

Deci, pentru evaluarea timpului maxim de stabilizare trebuie calculate numai valorile proprii extreme ale unor matrice pozitiv definite. Scrierea acestor matrice presupune în prealabil găsirea coordonatelor punctului staționar, care se poate face prin folosirea demonstrației de la punctul 2.

Concluzii

1. Pornind de la un model matematic simplificat al unei coloane de rectificare cu talere, lucrarea demonstrează stabilizarea exponențială a acestui sistem apelînd numai la modelul matematic.

2. Aplicarea teoriei stabilității a lui Liapunov duce la o relație care permite evaluarea timpului maxim după care sistemul trebuie să se stabilizeze cu o aproximație dinainte dată, față de mărimea perturbației intervenite în compoziția amestecului cu care se alimentează coloana.

Fiind o relație între condițiile de operare și timpul de stabilizare, expresia poate fi folosită în legătură cu proiectarea coloanelor de rectificare cu talere, pentru a calcula sensibilitatea acestora față de schimbările de compoziție a alimentării sau pentru a obține o sensibilitate dinainte fixată, intervenind asupra condițiilor de lucru sau a elementelor constructive ale instalației.

3. Ca o proprietate a matricei sistemului liniar de primă aproximație, rezultă stabilizarea fără oscilații a sistemului fizic studiat, ceea ce este în concordanță cu faptele experimentale.

4. Metoda folosită pentru demonstrarea existenței soluției staționare a sistemului studiat poate fi extinsă pentru calcularea acestei soluții în cazul general, aceasta fiind o cale mai simplă și exactă pentru obținerea soluției decît metodele bazate pe aproximații succesive folosite în mod curent.

Notații

x_k — concentrația unui component pe talerul k al coloanei de rectificare ($k = 1, 2, \ldots, n$), în fracții molare;
t — timpul în unități arbitrare θ;
V_k — debitul de vapori care pleacă de pe talerul k, moli/θ;
y_k — concentrația aceluiași conponent în faza vapori pe talerul k, în echilibru cu compoziția lichidului, x_k;
H_k — reținerea totală a talerului k în condițiile date, moli;
L_k — debitul de lichid care pleacă de la talerul k, moli/θ;
P — debitul de distilat, moli/θ;
x_d — concentrația componentului considerat în vaporii ce părăsesc coloana pe talerul n;
W — debitul de reziduu, moli/θ;
F — debitul de alimentare, moli/θ;
xf — concentrația componentului considerat în amestecul de alimentare, fracții molare;
α — volatilitatea relativă a componentului considerat;
m — numărul de ordine al talerului de alimentare.

Bibliografie

1. Wood, R. M., și Armstrong, W. D. În: Chem. Eng. Sci 12, 1960, p. 272–278.
2. Rosenbrock, H. H. În: Proc. Physic. Soc. **80**, 1962, p. 962–970.
3. Gan, G. Regelungstechnik **9**. 1961, p. 182–85,5.
4. Rose, A., Johnston, C. L. și Williams, Th. În: Ind. Eng. Chem. 48, 1956, p. 1173–79.7.
5. Rosenbrock H. H. În: Brit. Chem. Eng. **8**, 1958, p. 432.
6. Rosenbrock, H. H. În: Trans. Inst. Chem. Eng. **35**, 1957, p. 347–351.
7. Gantmacher, K. Osțilaționnie matriți, Gostehizdat, 1950.
8. Malkin. Teoria stabilității mișcării; Halanay A. „Introducere în teoria calitativă a ecuațiilor diferențiale" Ed. tehnică, 1956.

Barbu B. Botu

PROBLEME ACTUALE PRIVIND EVACUAREA APELOR UZATE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ DIN ROMÂNIA

În cursul acestui cincinal au fost alocate investiții importante pentru dezvoltarea centrelor chimice existente și construirea unor noi combinate.

La Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că în 1970, din cele 16 regiuni ale țării, 14 vor deveni puternice centre chimice.

Produsele industriei chimice pătrund tot mai mult în activitatea societății zilelor noastre, contribuind la ridicarea nivelului de trai și al creșterii bunăstării oamenilor muncii.

Paralel cu aceasta însă, dezvoltarea industriei chimice poate aduce și unele neajunsuri, printre care se numără și poluarea apelor subterane și de suprafață, dacă în prealabil nu au fost luate măsuri corespunzătoare.

Această poluare are loc fie prin deversarea directă în apele de suprafață a apelor uzate neepurate sau insuficient epurate, fie prin infiltrarea în pînza subterană a apelor din instalațiile și construcțiile care asigură colectarea, evacuarea și tratarea apelor uzate, ca urmare a unei etanșeități necorespunzătoare a acestora.

Consecințele acestor poluări sînt scoaterea parțială sau totală din circuit a surselor de apă de calitate, în special de apă potabilă, creșterea investițiilor și a prețului apei de alimentare.

În unele țări cu o economie puternic dezvoltată, apa de calitate a început să devină o marfă scumpă. În ultimul timp, și în țara noastră se constată că asigurarea apei de calitate a început să ridice probleme în zonele unde se dezvoltă și se construiesc marile platforme industriale.

Pentru asigurarea apei de alimentare în perioadele anilor secetoși, la aceste platforme a început să se stabilească planuri de folosire rațională a surselor de apă, să se impună restricții în utilizarea apei de către consumatori, iar statul investește sume importante pentru realizarea unor sisteme de alimentări cu apă, de interes raional sau regional, capabile să rezolve complex necesitățile de apă.

Paralel cu aceasta, Comitetul de Stat al Apelor, împreună cu celelalte organe de stat interesate, au stabilit măsuri contra impurificării apelor (HCM 311/1963), pentru sancționarea contravențiilor (HCM 342/1963) și alte măsuri menite să contribuie cît mai mult la protecția calității apelor.

Lucrarea de față are drept scop prezentarea unor aspecte actuale privind evacuarea apelor uzate din unitățile industriei chimice, în special din industria chimică organică și petrochimică.

Se discută și se indică unele măsuri care să contribuie la reducerea pericolului de poluare a apelor, care să stea în atenția cadrelor de specialiști ce activează în această ramură a chimiei, în proiectare, execuție sau exploatare.

În acest scop se prezintă pe scurt principalele categorii de ape uzate și sistemele de evacuare a apelor uzate din industria chimică.

1. CATEGORII DE APE UZATE EVACUATE

1.1. Clasificarea apelor uzate

În industria chimică se întîlnesc aproape toate categoriile de ape uzate.

După natura impurificării, apele uzate evacuate dintr-o unitate chimică se împart în următoarele categorii:

a — *ape uzate menajere*, provenite de la obiectele sanitare amplasate în grupurile sociale, halele de fabricație, clădirile social-administrative;

b — *ape meteorice*, provenite din ploi și topirea zăpezii;

c — *ape uzate industriale* (ape reziduale), provenite din procesul de fabricație;

d — *ape uzate de spălare*, provenite din spălarea pardoselilor halelor de fabricație, platformelor betonate, parcurilor de rezervoare și de la stropitul drumurilor, aleilor și zonelor verzi;

e — *ape de suprafață*, provenite din bălți, mlaștini, ape din precipitații care se scurg de pe terenurile învecinate;

f — *ape subterane*, provenite din desecări, coborîrea nivelului pînzei subterane, infiltrații din apa subterană în canalizare.

Această lucrare se referă numai la apele reziduale și la apele uzate provenite de la spălare, considerînd că celelalte categorii de ape uzate nu ridică probleme deosebite.

Apele uzate industriale provenite din procesul de fabricație, după încadrarea în condițiile impuse de descărcare în emisar, se clasifică astfel:

— *ape uzate industriale convențional curate:* acestea sînt apele care provin în general de la răcirea utilajelor și care nu se recirculă, de la spălarea utilajelor, din condens răcit etc., care satisfac condițiile impuse de descărcare direct la emisar, fără tratare;

— *ape uzate industriale impurificate* (ape reziduale): acestea sînt apele provenite din procesul tehnologic propiu-zis, de la spălarea utilajelor, de la parcuri de rezervoare, laboratoare de secții, laboratoare centrale etc., care sînt impurificate mai mult sau mai puțin cu substanțe chimice și care nu se pot evacua în emisar decît numai după o tratare corespunzătoare.

Apele uzate de la spălare provenite din halele de fabricație, platformele betonate sau parcurile de rezervoare, în funcție de specificul fiecărei instalații, pot fi convențional curate sau impurificate.

După compoziția chimică, apele reziduale se împart, la rîndul lor, în următoarele categorii: ape acide, ape alcaline, ape cu produse petroliere, ape cu uleiuri și grăsimi, ape impurificate cu substanțe organice, ape impurificate cu săruri anorganice.

În funcție de procesul tehnologic, de schema instalațiilor, de amplasamentul utilajelor etc., apele evacuate dintr-o secție pot fi încadrate în una din categoriile arătate sau pot cuprinde mai multe categorii, astfel:

— ape acide și alcaline;

— ape acide (alcaline) impurificate cu substanțe organice ș.a.

Gruparea mai multor categorii de ape se face ținînd seamă și de tratamentul la care trebuie supuse apele reziduale. Astfel, se colectează apele acide și alcaline într-o singură rețea, pentru a se neutraliza reciproc, parțial sau total (mai rar), apele cu produse petroliere, uleiuri și grăsimi care se trec prin separatoare etc.

Pentru simplificare, în tabela 1 se prezintă categoriile de ape uzate evacuate dintr-o unitate chimică.

1.2. Compoziția apelor reziduale

Compoziția apelor reziduale evacuate dintr-o unitate chimică este foarte variată. Fabricile chimice diferă una de alta. Este greu de găsit în țară două fabrici chimice identice ca profil și capacitate. Chiar în această situație, ele pot să difere din punctul de vedere al procedeului tehnologic de fabricație, astfel încît apele reziduale evacuate diferă de la o fabrică la alta.

Produsele chimice care impurifică apele evacuate din unitățile industriei chimice sînt numeroase și diferite și cresc de la o zi la alta, ca urmare a diversificării proceselor de fabricație, a valorificării superioare a resurselor naturale din țara noastră și a ridicării industriei chimice din România la nivelul țărilor dezvoltate.

Compoziția apelor evacuate este definită de calitățile fizice, chimice, biologice și bacteriologice.

Tabela 1

CATEGORIILE DE APE UZATE EVACUATE DINTR-O UNITATE CHIMICĂ

a.	Ape uzate menajere		
b.	Ape meteorice		
c.	Ape uzate industriale (reziduale)	Ape uzate industriale convenţional curate	
		Ape impurificate chimic (reziduale)	— ape acide
			— ape alcaline
			— ape cu produse petroliere
			— ape cu ulei sau grăsimi
			— ape cu substanţe organice
			— ape cu substanţe anorganice
d.	Ape uzate de la spălare		
e.	Ape de suprafaţă		
f.	Ape subterane		

Principalii indicatori de clasificare sînt:

— indicatori fizici: temperatură, substanţe în suspensii, miros, culoare ş.a.

— indicatori chimici: *p*H, reziduu fix la 105°C, oxigenul dizolvat, oxidabilitatea, consumul biochimic de oxigen (CBO_5 şi mai rar CBO_{20}), substanţe toxice ş.a.

În general se poate spune că apele reziduale provenite din procesul tehnologic nu conţin suspensii. Acolo unde apele conţin totuşi suspensii se prevăd decantoare locale pentru reţinerea acestora, amplasate în secţii sau pe racordurile de canalizare, imediat la ieşirea din secţii, înainte de evacuarea apelor în reţelele de canalizare uzinale.

În unele situaţii, substanţele reţinute sînt recuperate şi reutilizate.

La ieşirea din secţii sau instalaţii a apelor reziduale şeful de proiect pe obiect indică în urma unor calcule teoretice, compoziţia acestora.

Cînd este vorba de o instalaţie existentă, se indică compoziţia apelor evacuate bazată pe analize de laborator.

Într-un combinat există mai multe fabrici şi fiecare dintre ele are una sau mai multe secţii. Colectarea şi evacuarea apelor reziduale dintr-un combinat se face prin una, două şi chiar mai multe reţele de canalizare.

În această situaţie, în colectoarele de canalizare se amestecă apele reziduale de la mai multe fabrici şi prin combinarea diferitelor substanţe chimice rezultă un amestec de ape reziduale cu o compoziţie nouă, care diferă de la un punct la altul de colectare, în funcţie de debitul şi compoziţia apelor care se amestecă.

Apele reziduale astfel amestecate sînt acelea care trebuie transportate de reţelele de canalizare şi care intră în staţiile de epurare. Acest amestec de ape însă, nu este indicat de inginerul tehnolog, care dă numai datele referitoare la apele care provin din secţia de care se ocupă.

Deci, este necesar ca proiectantul staţiei de epurare, împreună cu cel al reţelei de canalizare, să stabilească schema de colectare a apelor şi compoziţia amestecului de ape uzate.

Aşadar, rezultă că compoziţia apelor uzate evacuate dintr-un combinat, care stă la baza întocmirii proiectelor pentru instalaţiile şi reţelele de canalizare, este teoretică, deoarece este necesar şi obligatoriu ca reţelele de canalizare şi staţiile de epurare să intre în funcţiune o dată cu începerea probelor tehnologice.

Mai trebuie adăugat faptul că, în perioada probelor tehnologice de punere în funcţiune a fabricilor pînă la atingerea parametrilor proiectaţi, în multe cazuri, compoziţia apelor uzate evacuate este diferită de cea teoretică indicată de tehnolog, conţinutul substanţelor depăşind valorile indicate. Chiar în aceste condiţii, reţelele de canalizare şi instalaţiile de epurare trebuie astfel proiectate încît să facă faţă tuturor situaţiilor, scopul final fiind evitarea poluării apelor subterane sau de suprafaţă.

Pentru aceasta, este necesar ca apele evacuate să îndeplinească condiţiile de descărcare în reţelele de canalizare prevăzute în proiect şi în normele în vigoare (STAS 1481-50, STAS E 4706-66 etc.).

2. SISTEME DE EVACUARE A APELOR UZATE

În unităţile industriei chimice se întîlnesc în general, toate sistemele de canalizare, astfel:

— *sistemul unitar:* toate apele uzate sînt colectate într-o reţea unică de canalizare;

— *sistemul separativ sau divizor:* apele uzate se evacuează prin mai multe reţele de canalizare, fiecare funcţionînd separat, pe categorii de ape uzate;

— *sistemul mixt:* apele uzate sînt evacuate parţial împreună (sistem unitar) şi parţial separate, pe diferite categorii de ape (sistem separativ). Cel mai mult se întîlneşte sistemul separativ, mai rar sistemul mixt şi foarte rar sistemul unitar.

În majoritatea combinatelor chimice se întîlnesc următoarele reţele de canalizare:

— reţea pentru ape uzate menajere;

— reţea pentru ape meteorice şi industriale convenţional curate;

— reţea pentru ape industriale (una sau mai multe).

Pentru stabilirea sistemului de canalizare al unui combinat chimic trebuie avute în vedere următoarele:

— categoriile apelor uzate evacuate;

— debitele şi compoziţia apelor uzate evacuate;

— amplasarea secţiilor de fabricaţie în planul de situaţie;

— soluţiile posibile pentru epurarea apelor uzate (staţii locale sau staţii finale de epurare, epurarea apelor separat pe diferite categorii sau împreună etc.);

— posibilitatea de transport a apelor uzate (de preferat prin scurgere liberă);

— posibilităţile de amplasare a instalaţiilor de epurare (în incinta combinatului sau în afara acestuia);

— Posibilităţile de deversare a apelor la emisar ş.a.

Prevederea staţiilor locale se face, de obicei, pentru epurări mecanice sau chimice.

Se prevăd separatoare, denisipatoare, decantoare etc. amplasate în secţii sau imediat la ieşirea din acestea, pentru a reţine substanţele în suspensie, astfel încît acestea să nu pătrundă în reţelele de canalizare sau în staţiile de epurare.

Uneori se prevăd instalaţii de neutralizare locală la secţii, fiind încadrate în ansamblul secţiei sau fabricii respective, făcînd parte integrantă din aceasta.

Soluţiile cu staţii de epurare locale în cadrul secţiilor sau fabricilor prezintă avantajul unei mai bune supravegheri.

În plus, în cazul acesta, cînd fabrica sau secţia exploatează şi răspunde şi de funcţionarea instalaţiilor de epurare, ea este interesată să ia toate măsurile necesare în cadrul instalaţiilor tehnologice, pentru a nu deversa ape uzate peste limitele prevăzute în proiect sau produse chimice ca atare, iar orice avarie apărută se identifică şi se înlătură cu maximum de urgenţă.

Acolo unde secţiile evacuează ape uzate care prezintă un mare pericol de poluare a apelor, şi transportul în reţele prezintă pericol pentru personalul de exploatare şi impune măsuri speciale, este recomandabil să se prevadă instalaţiile de epurare în cadrul secţiei sau fabricii respective, limitîndu-se astfel pericolul. În cazul cînd este necesar să se prevadă o staţie de epurare centrală mecanică, chimică sau biologică, pentru tot combinatul, trebuie să se examineze posibilităţile de amplasare a acesteia în incinta combinatului sau în afara lui.

Amplasarea staţiei de epurare în incinta combinatului cînd aceasta este posibil, din punctul de vedere al distanţelor impuse de norme ş.a., are avantajul că permite o supraveghere mai bună. Din cauza distanţelor impuse, a gazelor şi a mirosurilor, uneori neplăcute degajate în general, se evită amplasarea staţiilor de epurare centrale în combinat.

Amplasarea staţiilor de epurare în afara combinatului ridică probleme de transport al apelor uzate (în majoritatea cazurilor fiind necesare staţii de pompare) şi de exploatare a conductelor de transport şi a instalaţiilor de epurare.

Din analiza funcţionării instalaţiilor de canalizare la o serie de combinate chimice, s-a constatat că acolo unde există un sistem centralizat de reţele de canalizare şi o staţie finală de epurare care colectează apele din tot combinatul, secţiile de fabricaţie nu controlează suficient evacuarea apelor la canalizare.

Secţiile evacuează ape în cantitate şi cu impurificări mai mari decît era prevăzut în proiect şi permis de norme. Aceasta este de fapt urmarea unui „principiu" care a început să se stabilească în combinate, acela al abundenţei de apă decît al economiei. În cazul avariilor, mai ales din timpul probelor tehnologice, se întîmplă chiar ca unele secţii să arunce la canalizare produsele chimice din şarja respectivă, ceea ce nu este permis, şi are ca urmare crearea unor condiţii grele de funcţionare a reţelelor şi dereglarea instalaţiilor de epurare. Avînd în vedere că staţiile de epurare nu sînt proiectate pentru astfel de situaţii, de cele mai multe ori readucerea lor în starea de funcţionare normală nu este posibilă decît după înlăturarea avariei, lucru dificil de rezolvat în cazul combinatelor cu mai multe fabrici (exemplu Combinatul Chimic-Craiova are 14 fabrici cu circa 40 de secţii) la care lungimea reţelelor de canalizare ajunge pînă la zeci de km.

În aceste condiţii, identificarea secţiei care a evacuat ape nepermise este dificilă.

Ar fi necesară instalarea unui sistem automat de avertizare şi de control la secţii, lucru care însă nu s-a aplicat pînă în prezent.

Aşadar, fiecare sistem de canalizare prezintă avantaje şi dezavantaje, iar alegerea lui trebuie să se facă pe baza unor studii tehnico-economice bine aprofundate.

După alegerea sistemului de canalizare, se stabileşte schema tehnologică pentru fiecare reţea în parte, elementele principale ale unei scheme tehnologice complete pentru o reţea de canalizare fiind:

— reţelele interioare (în clădiri)
— reţelele exterioare alcătuite din: racorduri la clădiri; colectoare secundare; colectoare principale; — construcţii anexe pe reţele;
— staţii de pompare;
— conducte de refulare;
— colector general de evacuare;
— staţii de preepurare sau epurare (locale sau centrale);
— colector de descărcare cu gură de deversare la emisar.

Sistemul de canalizare separativ adoptat pentru combinatele chimice prezintă următoarele avantaje:

— este mai economic în comparaţie cu celelalte sisteme;
— condiţiile hidraulice de scurgere în reţele sînt mai bune, variaţiile de niveluri în canale fiind mici;
— exploatarea instalaţiilor este mai uşoară şi mai sigură şi deci pericolul de poluare a apelor mai mic.

Economicitatea sistemului separativ se explică prin faptul că debitul apelor uzate industriale impurificate este mic (circa 1—5%) faţă de debitul total de ape uzate evacuate dintr-un combinat, ponderea mare avînd-o apele meteorice şi industriale convenţional curate.

Astfel, reţelele de canalizare, staţiile de pompare, instalaţiile de epurare pentru apele uzate au un cost redus, deoarece se dimensionează pentru debite mici.

Trebuie avut însă în vedere că descărcarea apelor meteorice şi industriale convenţional curate direct în emisar produce totuşi murdărirea acestuia, mai ales la începutul ploii cînd apele spală diverse platforme şi pot fi murdare.

De aceea, este absolut necesar ca atunci cînd se leagă la canalizarea meteorică şi industrială convenţional curată apele meteorice de la diferite platforme şi, în special, de la instalaţiile tehnologice în aer liber, să se analizeze dacă nu există pericolul ca acestea să fie impurificate cu substanţe chimice. În acest caz, apele meteorice impurificate se vor lega la canalizarea industrială care va fi dimensionată în consecinţă. Acolo unde acest lucru nu este indicat din punct de vedere economic, se va executa un cămin special, prevăzut cu două conducte cu vane. În funcţie de gradul de impurificare a apelor, stabilit prin analize de laborator, acestea vor fi evacuate fie la canalizarea industrială, fie la cea meteorică şi industrială convenţional curată.

În funcţie de sistemul şi schema de canalizare adoptate, pentru apele uzate industriale impurificate se pot prevedea una sau mai multe reţele de canalizare.

În ceea ce priveşte costul lucrărilor pentru canalizări, trebuie totuşi arătat că acesta este destul de ridicat, dacă se raportează la valoarea totală de investiţie pentru un combinat şi dacă se ia în consideraţie investiţia ca atare pentru canalizări.

În ultimul timp, se constată că pentru utilităţi investiţiile sînt în general ridicate faţă de investiţia totală. Aceasta se datoreşte pe de o parte apariţiei combinatelor chimice cu profile complexe şi capacităţi mari, care deversează cantităţi importante de ape uzate cu grad mare de impurificare, ce impun instalaţii speciale de evacuare din ce în ce mai complicate, iar pe de altă parte restricţiilor care se impun la deversarea apelor în emisar.

La un capăt stau fabricile care impurifică puternic apele evacuate la canalizare, iar la celălalt, emisarii care nu permit deversarea apelor neepurate şi care impun, de la an la an, condiţii tot mai severe de deversare. La mijloc se află instalaţiile de canalizare şi de epurare care trebuie să servească fabricile şi să satisfacă emisarii. În aceste condiţii există tendinţa ca valoarea investiţiilor pentru canalizări să crească şi nicidecum să scadă. Pentru a evita aceasta, la proiectarea sistemelor de canalizare trebuie să se aibă în vedere reducerea debitului şi impurificării apelor uzate, folosirea raţională a spaţiilor construite, reducerea suprafeţei terenurilor scoase din circuitul altor folosinţe, amplasarea în aer liber a instalaţiilor, comasarea obiectelor, dimensionarea judicioasă a instalaţiilor, reducerea importului ş.a., în vederea reducerii cheltuielilor de construcţii şi montaj, bineînţeles respectînd normele în vigoare.

An de an se adînceşte şi se perfecţionează gradul de prelucrare a produselor chimice, apar pe harta ţării tot mai multe uzine şi fabrici în industria chimică şi în celelalte sectoare ale economiei naţionale.

Emisarii care trebuie să primească apele uzate evacuate de aceste uzine şi fabrici rămîn însă aceiaşi: rîurile, lacurile şi marea (acestea două din urmă în mai mică măsură). Cu excepţia rîurilor mari, cu debite importante (Olt, Mureş, Siret) şi a Dunării, în rest cursurile de ape de pe cuprinsul ţării au în general debite relativ mici şi impun condiţii severe de deversare a apelor uzate.

Pentru realizarea condiţiilor de calitate a apelor de suprafaţă, cu începere de la 01.01. 1967 a intrat în vigoare o lege nouă (STAS 4706—66), care stabileşte măsurile necesare pentru protecţia apelor în România, în vederea utilizării lor în bune condiţii în cadrul economiei naţionale. În vederea asigurării pe toate zonele cursurilor de apă a unei calităţi minime care să creeze condiţiile necesare desfăşurării proceselor biologice naturale şi a fenomenelor de autoepurare, se prevede obligativitatea îndeplinirii pe toate apele de suprafaţă cel puţin a normelor de calitate corespunzător categoriei a III-a.

Ca urmare, instalaţiile de evacuare şi epurare a apelor uzate trebuie perfecţionate şi îmbunătăţite tot mai mult, pentru a face faţă noilor condiţii, asigurînd pe toate zonele apelor de suprafaţă îndeplinirea cel puţin a normelor impuse de categoria a III-a de calitate.

În perimetrul de regim sever la alimentările centralizate cu apă potabilă din apele de suprafaţă, care solicită apă de categoria I, se interzice orice fel de evacuări de ape uzate epurate sau neepurate.

Pentru fiecare sursă de murdărire cu ape uzate se stabilesc cantităţile maxime ale nocivităţilor conţinute în aceste ape, şi admise a fi evacuate în cursurile de ape (materii organice, suspensii, substanţe minerale, toxice ş.a.).

Această lege marchează o etapă nouă în domeniul protecţiei apelor din ţara noastră, reglementînd pe baze ştiinţifice măsurile ce trebuie adoptate, şi impunînd condiţii mai severe de deversare a apelor uzate în emisari.

Organele de gospodărirea şi protecţia apelor întocmesc planuri de protecţie a calităţii apelor pentru toate bazinele hidrografice din România.

Toate acestea vor avea efecte importante asupra întregii industrii chimice din România, impunînd luarea a o serie de măsuri.

Nu se poate stabili a priori un sistem sau o schemă de canalizare general valabile pentru orice combinat chimic.

Alegerea soluţiei optime trebuie să se facă pe baza unui studiu tehnico-economic, care să stabilească între soluţia cu staţii de epurare locale sau staţie centrală, amplasată în incinta

sau în afara combinatului, cu una sau mai multe rețele de canalizare, care este soluția posibil de adoptat ținînd seama de condițiile de deversare.

3. ASUPRA DEFECȚIUNILOR CARE APAR LA SISTEMELE DE EVACUARE A APELOR UZATE INDUSTRIALE ȘI UNELE URMĂRI ALE ACESTORA

Defecțiunile care apar la sistemele de evacuare a apelor uzate industriale pot fi împărțite în următoarele două grupe principale:

a) defecțiuni ale instalației de epurare propiu-zisă;

b) defecțiuni ale instalațiilor de evacuare (care asigură transportul, pomparea și tratarea apelor uzate de la fabrică pînă la emisar).

Cauzele care pot duce la defecțiuni sau avarii ale instalațiilor de evacuare și epurare pot fi următoarele:

— proiectare necorespunzătoare;

— cunoașterea insuficientă a debitelor și compoziției apelor uzate;

— cunoașterea sau cercetarea insuficientă a procesului tehnologic de epurare;

— deficiențe la execuția lucrărilor;

— neconcordanță între datele de bază de proiectare și datele reale (debite, nocivități etc.);

— exploatare necorespunzătoare;

— prevederea de materiale și utilaje necorespunzătoare.

În continuare nu vor fi tratate defecțiunile instalațiilor de epurare propriu-zise, care sînt destul de variate și multiple, ci numai defecțiunile instalațiilor de evacuare a apelor uzate.

Aceste defecțiuni pot fi următoarele:

— etanșeitatea nesatisfăcătoare a conductelor de canalizare și construcțiilor-anexe (cămine, rezervoare etc.);

— corodarea conductelor de canalizare;

— distrugerea îmbinărilor la conducte;

— spargerea sau fisurarea conductelor de canalizare și a construcțiilor-anexe (cămine, bazine etc.);

— distrugerea utilajelor de pompare (corodare, erodare etc.);

— defectarea sistemelor de închidere-deschidere (sibere de lemn, vane cu sertare, vane de perete etc.) de pe canalizări ș.a.

Aceste defecțiuni pot avea urmări diferite, astfel:

— oprirea instalațiilor de canalizare, uneori chiar a instalațiilor tehnologice, în cazul distrugerii conductelor de canalizare sau a construcțiilor-anexe de pe acestea;

— infiltrarea apelor chimic impure în pînza subterană de apă freatică și în apele de suprafață, astfel încît acestea nu mai pot fi folosite pentru alimentări cu apă creînd un pericol pentru populație și animale și distrugînd fauna și flora cursurilor de ape;

— periclitarea stabilității și reducerea duratei de existență a construcțiilor, deoarece apa chimic impură infiltrată în sol distruge fundațiile de beton la clădiri, atacă și distruge conductele de oțel și beton subterane ș.a.;

— conflicte între organele de stat de gospodărire și control al calității apelor și unitățile sectorului industriei chimice.

În cele ce urmează se prezintă unele defecțiuni și urmări ale acestora în sistemele de canalizare la cîteva fabrici chimice.

Astfel, de exemplu, la fabrica chimică „Sinteza" din Oradea, ca urmare a evacuării apelor acide de la unele secții, direct în rețelele de canalizare fără neutralizare, tuburile de beton au fost distruse și apele acide s-au infiltrat în teren, impurificînd pînza subterană. Ca urmare fîntînile care se alimentau cu apă din pînza subterană respectivă au fost închise, ceea ce a creat greutăți mari în asigurarea cu apă a cartierului respectiv, alimentarea făcîndu-se numai de la cîteva fîntîni publice racordate la rețeaua de apă potabilă a orașului.

Prin construirea de noi rețele de canalizare din tuburi de bazalt și de instalații de tratare a apelor corespunzătoare a fost înlăturat pericolul de infectare a pînzei subterane.

La uzina chimică „Dero"-Ploiești, la secția de la Brazi, ca urmare a funcționării necorespunzătoare a instalației de neutralizare, au fost evacuate în colectorul de canalizare ape acide, care au distrus tuburile de beton și care s-au infiltrat apoi în teren. Din acest motiv, au fost necesare revizuirea și completarea instalației de neutralizare și construirea unui nou colector de canalizare.

La secția de fenol și acetonă a Combinatului de cauciuc sintetic și produse petrochimice din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, ca urmare a utilizării unor tuburi de beton prefabricate de slabă calitate, care nu asigurau o etanșeitate suficientă, și a deversărilor necontrolate de la parcul de rezervoare și de la instalațiile tehnologice, s-au infiltrat în teren și în rețelele de canalizare pentru ape meteorice ape chimic impurificate cu fenol, care au fost deversate în rîul Trotuș.

În urma analizelor și cercetărilor efectuate pe teren de către o comisie de specialiști condusă de șeful catedrei de alimentări cu apă și canalizări de la Institutul de construcții din București au fost stabilite soluțiile de înlăturare a defecțiunilor (înlocuirea conductelor de beton din rețelele de canalizare a apelor uzate industriale, din zona fabricii de fenol-acetonă, cu conducte de fontă).

Lucrările de înlocuire a conductelor au fost executate pe teren. În prezent, s-au indicat suplimentar și alte măsuri, care împreună cu cele executate anterior să elimine pericolul de infectare cu fenol a apelor din pînza subterană și rîul Trotuș.

La Combinatul chimic de la Craiova, la punerea în funcțiune a fabricilor din grupul anorganic, au fost întîmpinate o serie de greutăți. Astfel, debitul apelor uzate evacuate a fost de aproape două ori mai mare decît cel prevăzut în proiect, iar apele conțineau nisip, fier, amoniac ș.a. în cantități care depășeau cu mult prevederile din proiect.

Ca urmare, rezervorul și instalația automată de dozare acid sulfuric pentru neutralizarea apelor nu au putut face față, fiind necesare măsuri suplimentare. Fierul și, mai ales, nisipul care au fost aduse de apele uzate din combinat și pompate în stația de epurare au distrus pompele, și au înfundat bazinele de neutralizare, aerare și clarificare. A fost neceasar să se oprească instalațiile și să se scoată, pe rînd, din funcțiune bazinele respective, pentru a putea fi curățate, lucru la care s-au întîmpinat o serie de greutăți, avîndu-se în vedere adîncimea bazinelor și cantitățile mari de nisip depuse, iar combinatul a pierdut cantități importante de amoniac prin apele uzate evacuate la stația de epurare.

Pentru înlăturarea acestor deficiențe, conducerea combinatului a luat o serie de măsuri tehnice — administrative, acolo unde s-au constatat deficiențe și nerespectarea condițiilor de deversare a apelor uzate la canalizare. Ca urmare a acestor măsuri, au fost înlăturate deficiențele ceea ce a permis intrarea în normal a funcționării instalațiilor de evacuare a apelor reziduale.

Sînt în curs de studiere și aplicare și alte măsuri, ca, de exemplu, măsurarea debitelor la ieșirea din secții, înființarea unui laborator special de analize pentru apele uzate evacuate din fabrici, punerea la punct a instalațiilor locale de epurare și a instalațiilor tehnologice care nu respectă condițiile de deversare a apelor uzate la canalizare ș.a., care vor duce în scurt timp la înlăturarea greutăților întîmpinate.

La punerea în funcțiune a fabricii de acetilenă din cadrul Combinatului chimic de la Craiova, s-a constatat că apele de scurgere de pe platforme care se evacuau în canalizarea meteorică erau impurificate cu diferite substanțe chimice. Aceste ape erau deversate în rîul Jiu, în amonte de captarea Breasta, care asigură alimentarea cu apă potabilă a întregii platforme industriale Isalnița și, parțial, a orașului Craiova. Impurificarea apelor rîului Jiu punea în pericol captarea Breasta, deoarece puțurile se alimentau cu apă din rîul Jiu, prin infiltrații din mal. Pentru a nu închide captarea, ceea ce ar fi însemnat oprirea alimentării cu apă potabilă a platformei industriale și, parțial a orașului Craiova, s-au luat imediat măsuri de evacuare a apelor impurificate de pe platformele fabricii de acetilenă în canalizarea industrială, la stația de epurare. Apele epurate sînt evacuate prin colectorul general existent și deversate în rîul Jiu, la circa 15 km, în aval de orașul Craiova și de captarea Breasta.

În cele redate au fost indicate, pentru exemplificare, numai unele dintre defecțiunile sistemelor de evacuare a apelor uzate industriale și unele urmări ale acestora. Astfel de exemple pot fi enumerate și pentru alte uzine și fabrici. Este însă clar că deficientele sistemelor de evacuare a apelor uzate ridică mari greutăți în exploatare și urmările acestora sînt destul de grave pentru societate și pentru economia națională.

Deoarece lucrările pentru evacuarea apelor uzate se execută îngropat în pămînt, la adîncimi de 2—10 m, iar defecțiunile acestora nu pot fi cunoscute decît atunci cînd se constată efectul lor, depistarea și înlăturarea defecțiunilor reprezintă operații dificile, care în multe cazuri impun executarea de lucrări noi, care duc la oprirea instalațiilor de canalizare, și uneori chiar a instalațiilor tehnologice, și la cheltuieli suplimentare de investiții.

Simpozionul „Tehnologii noi pentru neutralizarea și epurarea biologică a apelor uzate", organizat de Ministerul

Industriei Chimice şi Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor în zilele de 6—8 aprilie 1967, la Săvineşti, a scos în relief necesitatea de a fi aduse la eficienţa maximă instalaţiile de epurare realizate, iar experienţa dobîndită în exploatarea lor să servească la îmbunătăţirea muncii de proiectare a instalaţiilor viitoare, în scopul evitării cît mai mult a deficienţelor şi urmărilor lor.

4. CONCLUZII

Evacuarea şi epurarea apelor reziduale, în special a celor care provin din industria chimică, ridică probleme care preocupă în prezent specialiştii din întreaga lume, dat fiind pericolul pe care-l prezintă, de impurificare a apelor subterane şi de suprafaţă, ceea ce reduce tot mai mult posibilităţile de obţinerea apei de alimentare de calitate corespunzătoare pentru populaţie şi pentru industrie.

Problemele evacuării şi epurării apelor reziduale sînt în strînsă legătură cu cele de tratare a apelor de alimentare, mai ales atunci cînd aceasta trebuie obţinută direct din apa de suprafaţă sau prin infiltrarea din mal.

Randamentul epurării apelor reziduale prezintă o mare importanţă pentru tratarea apei potabile, mai ales atunci cînd resursele de apă subterană sînt insuficiente şi trebuie tratate cantităţi din ce în ce mai mari de apă de suprafaţă.

Este necesar ca de la începerea lucrărilor de proiectare, cînd se pun bazele unei noi fabrici chimice, să se ţină seama de posibilităţile de evacuare şi epurare a apelor reziduale.

Trebuie alese procedeele tehnologice care să ducă la eliminarea totală a apelor reziduale sau în cantitate cît mai mică, cu impurificare cît mai redusă.

O dată procedeul tehnologic ales, este necesar să se analizeze o serie de măsuri suplimentare care să poată contribui la reducerea gradului de epurare ce trebuie realizat şi a pericolului de impurificare a apelor subterane sau de suprafaţă, uneori în mod substanţial, astfel:

— recircularea unor părţi din apele reziduale, după o tratare prealabilă, corespunzător condiţiilor impuse de procesul tehnologic, în care caz la canalizare se evacuează un debit redus, de purjare;

— adoptarea unor procese tehnologice de fabricaţie care să reducă pierderile de materii prime, semifabricate sau finite, care se regăsesc în final în apele reziduale şi contribuie la murdărirea lor;

— utilizarea în procesul tehnologic a substanţelor cu nocivitate redusă;

— recuperarea substanţelor din apele reziduale, care prezintă un dublu avantaj: reducerea încărcarii apelor reziduale şi obţinerea de substanţe ce se pot valorifica după reutilizare;

— utilizarea apelor uzate la irigarea terenurilor agricole acolo unde condiţiile permit acest lucru;

— neutralizarea reciprocă a apelor reziduale, acide şi alcaline.

În aceste situaţii, contribuţia inginerului tehnolog are o mare importanţă. Măsurile suplimentare de evitare sau reducere a impurificării sau a gradului de epurare trebuie aplicate şi în cadrul instalaţiilor tehnologice.

Epurarea apelor reziduale începe chiar din secţii, în procesul de fabricaţie. Uneori, evacuarea şi epurarea apelor reziduale fac parte din procesul tehnologic şi se încadrează în secţia respectivă, fiind rezolvate de inginerul tehnolog.

Industria chimică din ţara noastră este în plină dezvoltare. Este necesar ca sectorul de protecţia apelor, institutele de proiectări şi uzinele din cadrul Ministerului Industriei Chimice să dea o atenţie şi mai mare, să-şi întărească activitatea în domeniul calităţii apelor reziduale, să trateze cu toată răspunderea această problemă încă de la studiul tehnico-economic, să se prevadă investiţiile necesare, să se dea atenţie funcţionării instalaţiilor.

Trebuie ţinut seamă că aproape toate ramurile economiei naţionale, centrele populate şi aproape toată activitatea omului duce într-un fel sau altul la impurificarea apelor şi dintre toate acestea industria chimică produce cea mai mare impurificare.

Fabricile trebuie să acorde evacuării şi epurării apelor reziduale aceeaşi importanţă ca şi instalaţiilor tehnologice, ca făcînd parte integrantă din procesul de fabricaţie.

Executarea lucrărilor pe şantier trebuie făcută cu cea mai mare atenţie, de echipe specializate pentru astfel de lucrări şi să nu se admită sub nici un motiv lucrări de slabă calitate.

Se poate spune că la ora actuală există o serie de întrebări, de probleme şi de moduri de punere a problemelor în legătură cu evacuarea şi epurarea apelor reziduale din industria chimică. Cel mai important aspect al acestor probleme îl constitue evitarea impurificării apelor subterane şi de suprafaţă, în scopul protejării acestora, în vederea asigurării alimentărilor cu apă.

Numai o preocupare intensă a tuturor celor care se ocupă de aceste probleme de evacuare şi epurare a apelor reziduale va permite rezolvarea raţională şi economică a acestora şi va evita consecinţele pe care le are asupra sănătăţii publice, în măsura în care ele depind de apă.

△ △ △ △

Colectivul Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej acordă o deosebită atenţie îmbunătăţirii calităţii produselor. Demn de menţionat este faptul că a sporit producţia de calitate extra, aceasta ajungînd să fie în proporţie de 96,5% la fenol şi 86,5% la acetonă. Aceasta a fost posibilă datorită respectării cu stricteţe a parametrilor tehnologici, obţinerii hidroperoxidului de o calitate mai bună, prelucrării cu atenţie a fenolului brut.

La fabrica chimică „Sinteza" din Oradea au început lucrările de construcţie a unei instalaţii de fabricare a insecticidelor organo-fosforice, prima de acest gen din ţara noastră. Ea va fi amplasată pe platforma actuală de producţie a fabricii. Noua secţie se prevede să intre în funcţiune în trimestrul III al anului 1969 şi va dispune de trei linii tehnologice. Una din linii va fi profilată pe fabricarea carbetoxului, celelalte două urmînd să producă separat fosfotox-r (rogor) şi fosfotox-e (etion) — puternici antidăunători pentru agricultură, silvicultură, pomicultură şi legumicultură. Tot aici se va realiza şi cimexanul, cunoscut insecticid pentru uz casnic. Conform proiectului, în instalaţiile ce vor dispune de un înalt grad de mecanizare şi automatizare, se vor obţine anual 800 t substanţă activă. Tehnologia de fabricaţie şi reţetele produselor, ce vor însuma proprietăţi similare celor mai eficace insecticide de pe piaţa mondială, au fost concepute şi puse la punct de specialişti din ţara noastră.

Aşadar, gamei de produse chimico-farmaceutice fabricate de „Sinteza", cunoscute şi apreciate prin calităţile lor în ţară ca şi peste hotare, li se va adăuga, nu peste mult timp, o nouă gamă de produse menite de astădată să contribuie la ridicarea pe o treaptă superioară a producţiei şi productivităţii muncii în agricultura noastră.

S. V. Nistor

STUDIUL PRIN REZONANȚĂ MAGNETICĂ A ZEOLIȚILOR*

O dată cu descoperirea efectelor de rezonanță magnetică, ultimele două decenii au marcat dezvoltarea radiospectroscopiei herțiene ca metodă deosebit de utilă în studiul stărilor condensate ale materiei, în particular la studiul sitelor moleculare, substanțe cu aplicații practice multiple asupra cărora s-au efectuat în ultimii ani o serie de cercetări prin rezonanță electronică de spin (RES) și rezonanță magnetică nucleară (RMN) și în cadrul Laboratorului de corp solid al Universității din Cluj.

În cele ce urmează vor fi trecute în revistă rezultatele obținute în acest domeniu atît de cercetătorii din țară, cît și de cei din străinătate.

Rezonanța magnetică

Dacă o particulă atomică sau subatomică (electron, proton, nucleu etc.) posedă moment magnetic propriu caracterizat prin spinul J, atunci aplicarea unui cîmp magnetic suficient de puternic face ca particula să se găsească într-una din stările energetice caracterizate prin valorile:

$$E_M = g\beta HM$$

unde:

$$M = J,\ J-1,\ \ldots,\ -J+1,\ -J; \qquad (1)$$

β este magnetonul Bohr sau nuclear în funcție de particula pe care o caracterizăm (electron sau nucleon);

g — factorul giromagnetic.

Dacă se aplică un cîmp electromagnetic cu o frecvență variabilă, se observă că în cazul cînd frecvența satisface relația.

$$h\nu = E_M - E_{M-1} = g\beta H \qquad (2)$$

apare o absorbție de energie determinată de trecerea particulelor de pe nivelele energetice inferioare pe nivelele energetice superioare. În general, prin variația frecvenței (sau a cîmpului magnetic) se obține o curbă de absorbție ce se înregistrează obișnuit pe hîrtie cu ajutorul unui recorder (fig. 1).

În cazul spinilor aflați în substanțe condensate, în expresia nivelele energetice (1) intervin încă o serie de termeni datorită interacțiunilor pe care aceștia le suferă din partea electronilor și nucleilor vecini, încît în locul unei singure linii de rezonanță apar grupuri de linii (linia posedă structură).

Analiza diferitelor interacțiuni pe care le suferă spinii electronilor nepereche (cazul RES) sau spinii nucleilor (cazul RMN) a fost efectuată pe larg într-o serie de lucrări monografice [1—9]. Descrierea generală a stărilor energetice ale spinilor nepereche într-un cîmp cristalin cu simetrie dată, adică determinarea spectrelor RES, se face cu metoda hamiltonianului de spin [10—13]. Conform acestei metode, structura spectrului RES este descrisă complet cu ajutorul hamiltonianului exprimat cu ajutorul operatorilor spinoriali și al unor parametri al căror număr și mărime depind, în primul rînd, de simetria rețelei cristaline. Astfel, în cazul celei mai inferioare simetrii a rețelei cristaline, hamiltonianul de spin caracteristic are forma:

$$H_s = B_2^0O_2^0 + B_2^2O_2^2 + B_4^0O_4^0 + B_4^2O_4^2 + B_4^4O_4^4 + B_6^0O_6^0 + B_6^2O_6^2 + B_6^4O_6^4 + B_6^6O_6^6 + g_{xx}\beta H_xS_x + g_{yy}\beta H_yS_y + g_{zz}\beta H_zS_z + AS_zI_z + BS_yI_y + CS_xI_x + \sum_{i=1}^{n} \vec{S}\hat{A}_i^N\vec{I}_i^N$$

B_n^m fiind constantele de structură fină;
O_n^m — operatorii spinoriali;
S — spinul electronic total;
I — spinul nulcear al ionului paramagnetic respectiv;
I^N — spinul nuclear al ionului ligand.

În cazul spectrelor RMN problemele cele mai importante sînt cele legate de analiza formei liniilor implicînd folosirea unui formalism matematic corespunzător [14].

Studii RES

Pentru a se studia prin metoda RES sitele moleculare, se introduce o mică cantitate de ioni paramagnatici (care dau semnale RES), analiza uneori

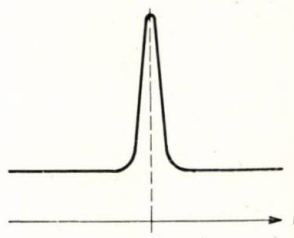


Fig. 1. Curba de absorbție obținută prin variația frecvenței.

* Formă modificată a comunicării prezentate în cadrul simpozionului „Sinteza și aplicațiile sitelor moleculare", 16—17 iunie, București, 1967.

calitativă alteori și cantitativă a spectrelor obținute permițînd să se tragă o serie întreagă de concluzii, atît asupra structurii acestor site, cît și asupra cineticii diferitelor procese ce au loc.

În acest scop, s-au introdus în zeoliți, prin tehnica schimbului de ioni, ioni de Cu [15—17] și de Mn [17—20]. Spectrele RES au indicat că acești ioni se află în stare bivalentă în diferite poziții cationice. În cazul ionului Cu^{2+} s-a arătat [17] că la temperatura de activare acesta coordinează cu patru molecule de apă în planul xOy și cu doi ioni de oxigen în lungul axei, z, iar la temperatura camerei, cînd în cavitățile zeolitului se află apă, ionii pot să se miște comportîndu-se ca în soluții. B a r r y și L a y [19], studiind ionul Mn^{2+} în zeoliți, arată că acesta poate ocupa diferite poziții cationice, în funcție de prezența diferiților ioni schimbabili și de gradul de deshidratare a zeolitului. Astfel, în cazul zeolitului „Linde 13 X" conținînd ioni schimbabili de Zn^{2+}, Mg^{2+}, sau Li^{+}, ionul Mn^{2+} se află în interiorul prismelor hexagonale care leagă „cuștile" de sodilați cu rețeaua fauiasitei. În cazul cînd conține însă ioni schimbabili de Cs^{2+}, un număr mic de ioni Mn^{2+} intră în prisme, cei mai mulți rămînînd în „cuștile" de Na^{+}. Explicația constă în aceea că ionii mici (Li^{+}, Mg^{2+} și Zn^{2+}) nu schimbă ușor ionii Na^{+} din pozițiile I, aceste poziții fiind favorabile pentru ioni mult mai electropozitivi, în special pentru cei care au dimensiuni între 0,95 și 1,35 Å.

De asemenea, s-a găsit că în pozițiile II ionii monovalenți sînt slab legați, în timp ce ionii bivalenți, care se pot apropia de centrul inelului de oxigeni, sînt mai puternic legați.

Aceste concluzii se datoresc, în primul rînd, faptului că spectrele RES sînt foarte sensibile la micile variații ale cîmpului cristalin. Această sensibilitate se manifestă și în ceea ce privește modificarea naturii legăturilor chimice, respectiv a schimbării gradului de covalență al acestora [22]. Analizîndu-se spectrul ionului Cu^{2+}, s-a putut evalua gradul de covalență al legăturilor din complexul $Cu(H_2O)_6^{2+}$ ce se formează în zeolitul hidratat. Valorile obținute confirmă formarea acestui complex la temperaturi mai joase, precum și completa deshidratare a zeolitului deasupra temperaturii de activare. În cazul ionilor de Mn^{+2}, s-a observat că gradul de covalență este în unele preparate același ca în cloruri sau sulfați, iar în altele mai mare, neputîndu-se da o explicație plauzibilă. Fără a mai fi amintite și alte rezultate legate de studiul mecanismelor de schimb ionic și al proceselor de sorbție-desorbție trebuie subliniat că studiile efectuate pînă în prezent nu epuizează nici pe departe posibilitățile metodei RES.

Astfel, studiul unor eșantioane monocristaline, analiza efectelor izotopice, studiul cu ajutorul altor ioni paramagnetici, precum și corelarea cu rezultatele obținute concomitent prin alte metode (NMR, ENDOR, măsurători optice și de conductibilitate electrică etc.) sînt numai cîteva din căile care permit obținerea de noi rezultate, evidențierea unor noi efecte și proprietăți.

Studii de RMN

Studiile de RMN au fost folosite pînă în prezent în mai mică măsură pentru studiul proprietăților zeoliților [23 — 29], cercetările efectuîndu-se în special asupra argilelor, care prezintă în multe cazuri proprietăți asemănătoare zeoliților.

Spre deosebire de cazul electronilor paramagnetici, în cazul nucleilor, interacțiunile acestora cu vecinii sînt mult mai mici, pe de o parte din cauza momentului lor magnetic mult mai mic, iar pe de altă parte din cauza efectelor de ecranare datorită păturilor electronice. Din acest motiv, în cazul substanțelor solide apare o singură linie de rezonanță corespunzătoare tranzițiilor $\Delta_M = \pm 1$, conform relației (2), unde $H = H_{ext} + H_{loc}$. Cîmpul H_{loc} este determinat de vecinătatea nucleului, definind deplasarea chimică. În acest fel, dacă nucleii se află în vecinătăți diferite, pe spectru apar mai multe linii corespunzătoare diferitelor situații din cristal.

De exemplu, studiile de RMN protonică în argilă [28] au indicat apariția unui semnal compus din două linii suprapuse (fig. 2).

Asociindu-se aceste semnale protonilor apei, s-a determinat că un semnal aparține apei depuse pe cristalite, iar celălalt apei zeolitice, putîndu-se deduce din forma liniei că apa se găsește în stare moleculară. De asemenea, s-au putut confirma ipotezele formulate de alți autori asupra ionizării apei montmorilonitelor și a hidratării ionilor schimbabili bivalenți, infirmîndu-se ipotezele asupra organizării păturilor de apă pe cristalite.

Din studiul formei liniilor s-au mai putut trage o serie întreagă de concluzii, dintre care amintim numai cîteva:

S-a găsit că la temperaturi joase apa se găsește sub formă moleculară, în toate argilele, aceste molecule sînt imobile, axa lor interprotonică fiind perpendiculară pe axa fibrelor. La temperaturi superioare, apa este mobilă, fiind sub formă moleculară în toate argilele, cu excepția caolinului și montmorilonitului, și aflîndu-se într-o mișcare de rotație anizotropă. Această anizotropie depinde de conținutul de apă, fiind maximă la o deshidratare puternică și nulă la o hidratare puternică.

Moleculele de apă sînt puternic deformate, această deformare nedepinzînd de natura argilei considerate. La temperatură joasă, distanța interprotonică în aceste molecule este de 1,78 Å, față de aproximativ 1,54 Å în moleculele libere.

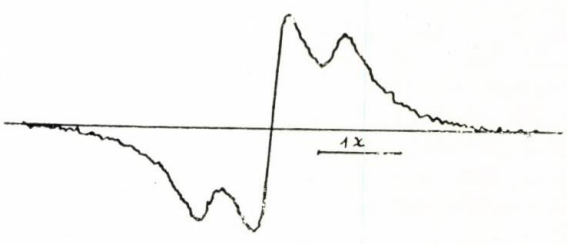


Fig. 2. Semnalul compus din două linii suprapuse indicate de studiile de RMN protonică în argilă.

În ceea ce privește montmorilonitele, există două cazuri, după cum ionii schimbabili sînt polivalenți sau monovalenți. În primul caz apar două tipuri de molecule de apă în spațiile dintre cristalite: moleculele nelegate și moleculele legate la ionii schimbabili. În al doilea caz s-au putut identifica numai molecule asemănătoare celor nelegate din cazul ionilor chimbabili polivalenți.

Explicația constă în faptul că ionii polivalenți sînt hidratați și se găsesc între cristaliți, iar ionii monovalenți nehidratați sînt alungați în cavitățile de la suprafața cristalitelor.

În încheiere remarcăm că cele menționate la metoda RES în legătură cu posibilitățile de studiu nefolosite încă se aplică și în cazul RMN, adăugîndu-se în plus că tendința de mărire a sensibilității ambelor tipuri de instalații va permite să se studieze mai bine efecte care deocamdată sînt greu de identificat.

Bibliografie

1. Ursu, I. Rezonanța electronică de spin, Ed. Academiei Republicii Socialiste România, București, 1965.
2. Low, W. Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Suppl. 2, Acad. Press, New York, 1960.
3. Altșuler, S. A. și Kozîrev, B. M. Elektronnîi Paramagnitnî Rezonans, Moskva, 1961.
4. Bleaney, B. și Stevens, K. W. H. În: Rep. Progr. Phys. **16**, 1953, p. 108.
5. Bowers, K. D. și Owen, J. În: Rep. Progr. Phys. **18**, 1955, p. 304.
6. * * * Paramagnitnîi Rezonans, Kazan, 1964.
7. * * * Spektroscopia kristallov, Nauka, Moskva, 1966.
8. Abragam, A., Les Principes du Magnestisme Nucléaire, Paris, 1961.
9. Lösche, A. Kerninduktion, Berlin, 1957.
10. Abragam, A. și Pryce, M. H. În: Proc. Roy. Soc. A **205**, 1951, p. 135.
11. Pryce, M. H. L. În: Proc. Phys. Soc., A **63**, 1950, p. 25.
12. Koster, G. F. și Statz, H. În: Phys. Rev. **113**, 1959, p. 445.
13. Statz, H. și Koster, G. F. În: Phys. Rev. **115**, 1959, p. 1 568.
14. Aleksandrov, I. V. Teoria Iadernovo Magnitnovo Rezonansa Moskva, 1965.
15. Ursu, I. și Nicula, A. În: Rev. Roum. Phys. 9, 1964, p. 343.
16. Nicula, A., Stamires, D. și Turkevich, J. În: Rev. Roum. Phys. 9, 1964, p. 613.
17. Nicula, A. În: Studii și cerc. de fizică **17**, 1965, p. 257.
18. Nicula, A., Ursu, I. și Nistor, S. În: Rev. Roum. Phys. **9**, 1964, p. 613.
19. Barry, T. I. și Lay, L. A. În: Nature, **208**, 1965, p. 1 312; J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1966, p. 1 821.
20. Michoulier, J. și Ducros, P. Proceed. XII-th Colloque AMPERE, Bordeaux 1963, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1964.
21. Michoulier, J. These, Univ. de Grenoble, 1963.
22. Ursu, I. Nicula, A., Nistor, S. și Cristea, Gh. În: Studia Univ. Babeș-Bolyai, **2**, 1965, p. 139.
23. Ducros, P. Thèse, Paris, 1960.
24. Gabuda, S. P. și Mihailov, G. M. În: J. Strukt. Himia, **4**, 1963, p. 446.
25. Matias, I. W. În: J. Strukt. Himia, 3, 1962, p. 214.
26. Ayant, Y. și Néel, L. În: C.r. Acad. Sci., **255**, 1962, p. 3 400.
27. Chelouche, J. M. Cohen-Addad, J. P. și Ducros, P XIII-th, Coll. Ampere, S 1964, p. **128**.
28. Dupont, M. Thèse, Grenoble, 1965.
29. Hecht, A. M. Thèse d'Ingineur Docteur, Grenoble, 1964.

La noi în țară, cercetările din domeniul plasmochimiei au dus la elaborarea unui procedeu industrial de producere a acetilenei folosind plasma arcului electric. De asemenea, cercetări privind obținerea acetilenei, ciclopentadienei, aldehidei formice în plasma descărcărilor de înaltă frecvență, luminiscență, în scînteie, au dus la noi rezultate interesante, care au format obiectul unei invenții, cercetările în acest sens continuînd cu succes.

La Combinatul chimic din Tîrnăveni a început construirea unei fabrici care va realiza anual 5 000 t bicromat de sodiu — produs cu largi utilizări în tăbăcării și în alte ramuri industriale. Proiectele noii unități, ca și procesele tehnologice au fost concepute în combinat. Tot aici se află în stadiu final de construcție o fabrică de oxid de zinc de mare capacitate. O dată cu punerea în funcțiune a acestor noi capacități și a altora, prevăzute pentru actualul cincinal, combinatul din Tîrnăveni va realiza în 1970, în numai 10 zile, întreaga producție pe care o obținea unitatea în 1938.

La Uzina de aluminiu-Slatina, prin valorificarea spațiilor existente în hale (montarea a noi cuve), cantitățile de aluminiu vor spori anual cu 5 000 t. Acest lucru se datorește faptului că specialiștii au stabilit un nou grafic de alimentare eșalonată a cuvelor de electroliză care permite punerea în valoare a rezervelor redresorilor de siliciu. Această metodă a stat la baza dezvoltării uzinei — etapele II și III.

Centrul de chimie organică al Academiei a definitivat două procedee tehnologice originale. Primul, în curs de experimentare la stația-pilot a Combinatului chimic din Borzești, valorifică un produs secundar al rafinăriilor de petrol — propilena — din care se obține glicerina. Celălalt, pus în practică la Combinatul petrochimic din Pitești, sintetizează ierbicidul selectiv folosit de obicei la plivitul chimic al culturilor de porumb. Instalația utilizată în acest procedeu tehnologic, proiectată de Institutul de cercetări chimice din București, este mai simplă decît utilajele asemănătoare întrebuințate pînă acum, ceea ce permite implicit scăderea prețului de cost al produsului.

SCURTE COMUNICĂRI

G. Vodnar, J. Kulcsar, E. Toth şi C. Pleşa: **Descompunerea hidroperoxidului de cumen pe schimbători de ioni. I. Rezultatele obţinute prin folosirea cationitului indigen « Vionit CS-2 »**

În decursul dezvoltării industriei organice de sinteză, una dintre substanţele care au fost solicitate în cantităţi tot mai mari a fost fenolul [1], principala materie primă folosită la obţinerea unui mare număr de produse sintetice. Datorită acestui fapt au fost elaborate numeroase procedee tehnologice de obţinere a fenolului, cel mai promiţător fiind acela care foloseşte drept materie primă cumen; prin barbotarea aerului, acesta se oxidează la hidroperoxid de cumen [2, 3], care prin cataliză acidă se descompune în fenol şi acetonă [4, 9].

Cu toate că, faţă de celelalte procedee, acesta prezintă o serie de avantaje, el are totuşi şi neajunsuri, deoarece necesită cantităţi mari de acid sulfuric folosit drept catalizator şi, ca urmare, pe de o parte, instalaţiile trebuie construite din materiale scumpe, rezistente la coroziune, iar pe de altă parte de la spălarea fenolului rezultă mari cantităţi de ape fenolice reziduale, a căror epurare ridică probleme dificile.

Din motivele arătate, cercetătorii au căutat să înlocuiască acidul sulfuric cu alţi catalizatori acizi, cum sînt: hidroalumosilicatul [10, 11], diferite tipuri de silicagel [12], răşinile schimbătoare de ioni puternic acide [13–16] etc.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute în experienţele prin care s-a studiat descompunerea hidroperoxidului de cumen pe cationitul indigen « Vionit CS-2 ».

Partea experimentală

S-a studiat descompunerea hidroperoxidului de cumen dizolvat în cumen, în condiţii statice de lucru, urmărindu-se următorii parametri: efectul temperaturii, concentraţiei şi cantităţii de catalizator folosite.

Experienţele au fost executate într-un balon prevăzut cu un refrigerent ascendent şi cu un orificiu pentru luarea probelor. În cursul reacţiei, temperatura constantă s-a menţinut cu ajutorul unui ultratermostat de tip Wobser U8.

Concluzii asupra reacţiilor chimice care au avut loc au fost trase pe baza analizelor, dozînd hidroperoxidul pe cale iodometrică [17] şi fenolul fotocolorimetric [18] şi folosind piramidon şi fericianură.

Rezultatele măsurătorilor experimentale

Pentru a putea urmări efectul parametrilor, aceştia au fost studiaţi separat, prin realizarea mai multor serii de experienţe. Pentru experienţe s-a folosit cîte 1 g Vionit CS-2 drept catalizator şi 25 ml soluţie cumenică de hidroperoxid de cumen, cu concentraţia de 3,072 moli/l. Figura 1 ilustrează curbele cinetice ale reacţiei lucrînd la temperaturi de 60, 70, 80, 90 şi 95°C.

Din alura curbelor reiese că în prima etapă a descompunerii hidroperoxidului de cumen reacţiile decurg cu o viteză mică, iar mai tîrziu viteza lor creşte, astfel încît cea mai mare parte a hidroperoxidului de cumen se descompune într-un interval de timp cu atît mai mic, cu cît temperatura este mai ridicată.

Constatarea aceasta reiese şi mai evident din forma curbelor de pe figura 2, care leagă punctele corespunzătoare descompunerilor după 3,5; 5,0; 6,5 şi 8 min la temperaturile de 60, 70, 80, 90 şi 95°C. Dependenţa existentă între viteza de descompunere a hidroperoxidului de cumen şi concentraţia iniţială a soluţiei în hidroperoxid de cumen reiese din alura curbelor redate în figura 3.

La această serie de experienţe s-a lucrat cu 1 g catalizator şi 25 ml soluţie, care conţinea 3,07, 2,52, 1,95, 1,29 şi 0,70 moli/l hidroperoxid de cumen, la temperatura de 70°C. La concentraţii iniţiale sub 1,29 moli/l hidroperoxid de cumen, descompunerea decurge practic liniar, cu creşterea timpului de reacţie, în schimb la concentraţii iniţiale mai mari—2,52 moli/l şi mai pronunţat la 3,07 moli/l — viteza de descompunere este mai mare în prima etapă a procesului. Se pare că avem de-a face cu un proces autocatalitic. În scopul studierii efectului pe care îl are cantitatea de catalizator asupra procesului de descompunere al hidroperoxidului de cumen, s-au efectuat experienţe folosindu-se 1,3 şi 5 g Vionit CS-2 şi lucrînd cu 25 ml soluţie de hidroperoxid de cumen în cumen, cu concentraţia de 2,19 moli/l, temperatura fiind de 90°C. Curbele din

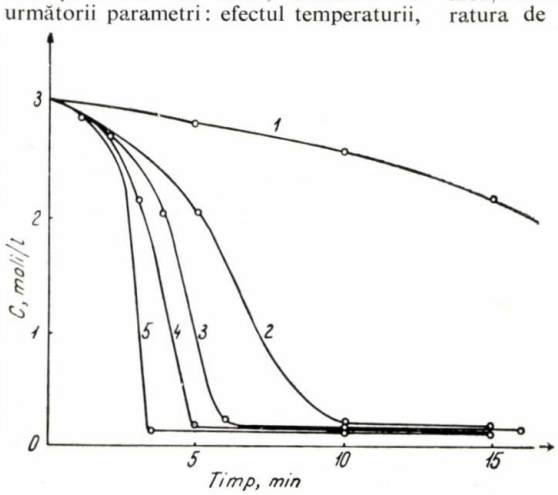


Fig. 1. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului de cumen în funcţie de timp, la diferite temperaturi:
1 – 60°C; *2* – 70°C; *3* – 80°C; *4* – 95°C; *5* – 90°C.

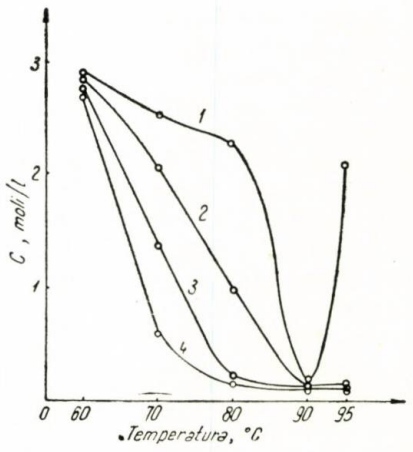


Fig. 2. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului de cumen în funcţie de temperatură, la diferite intervale de timp:
1 – după 3,5 min.; *2* – după 5 min; *3* – după 6,5 min; *4* – după 8 min.

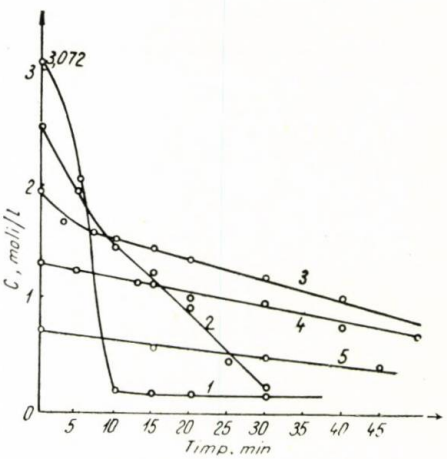


Fig. 3. Variaţia concentraţiei hidroperoxidului de cumen în funcţie de timp, la temperatura de 70°C, aplicîndu-se diferite concentraţii iniţiale:
1 – 3,07 moli/l; *2* – 2,52 moli/l; *3* – 1,946 moli/l; *4* – 1,294 moli/l; *5* – 0,702 moli/l.

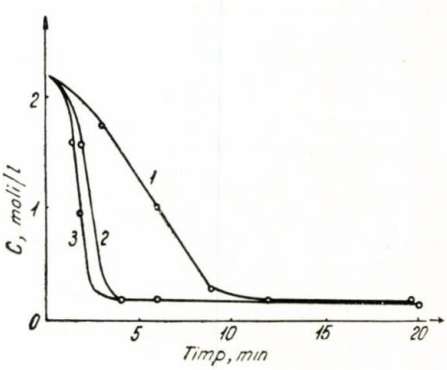


Fig. 4. Variaţia vitezei de descompunere a hidroperoxidului de cumen în funcţie de cantitatea de catalizator folosită, la 90°C:
I – 1 g cat.; *II* – 3 g cat.; *III* – 5 g cat.

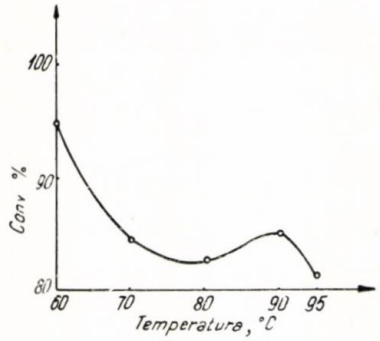


Fig. 5. Variaţia conversiei hidroperoxidului de cumen la fenol în funcţie de temperatură.

figura 4, care ilustrează rezultatele obţinute în această serie de experienţe, indică faptul că proporţia optimă între cantitatea de catalizator şi cantitatea de soluţie folosită este de 3—5 g catalizator la 25 ml soluţie de hidroperoxid de cumen (curbele 2 şi 3 din fig. 4). La acest raport, conversia maximă a hidroperoxidului de cumen în fenol şi acetonă este atinsă după 5 min de reacţie.

În ultima serie de experienţe s-a urmărit efectul temperaturii asupra conversiei hidroperoxidului de cumen la fenol. S-a lucrat la 60, 70, 80, 90 şi 95°C, folosind 1 g de cationit, 25 ml soluţie de hidroperoxid de cumen (cu o concentraţie de 3,07 moli/l) şi conducînd reacţiile pînă la conversii maxime. Pe baza rezultatelor obţinute a fost construită curba redată în figura 5, din care reiese că temperaturile mai scăzute (60°C) favorizează randamentul final în fenol (95,5%), reacţiile secundare au loc într-o măsură mai mică, în schimb şi viteza procesului este mult mai mică.

Folosind metoda timpilor de înjumătăţire, din calculele efectuate rezultă o cinetică de ordinul 3. De menţionat este faptul că, la determinarea ordinului de reacţie, s-au folosit rezultatele obţinute în experienţele la care catalizatorul a fost umectat pe produsele unei descompuneri anterioare.

Concluzii

Din cercetările efectuate în scopul studierii descompunerii hidroperoxidului de cumen pe cationiţi acizi folosiţi drept catalizator, urmărind influenţa temperaturii, concentraţiei iniţiale a hidroperoxidului de cumen şi cantităţii de catalizator folosită, reiese că:

— în condiţii date, la începutul procesului de descompunere viteza de reacţie este mică, după care viteza creşte brusc şi cea mai mare parte a hidroperoxidului de cumen se descompune într-un interval de timp scurt;

— viteza de reacţie creşte o dată cu creşterea temperaturii, atingînd o valoare maximă la 90°C;

— viteza de descompunere creşte în mod neliniar cu creşterea cantităţii de catalizator, tinzînd spre o limită maximă, la care raportul hidroperoxid: catalizator are o valoare optimă;

— conversia hidroperoxidului de cumen la fenol este mai mare atunci cînd în locul acidului sulfuric se folosesc drept catalizator răşinile schimbătoare de cationi. Randamentul maxim în fenol (95,5%) se obţine la temperaturi scăzute (60°C), dar în schimb şi viteza de reacţie este mai mică.

1. Banciu, A. S. În: Rev. Chim. **16**, 1965, p. 211.
2. Bewley, T. şi Dudley, Cooke, M. F. P. 1218114, 12 ian. 1959; În: Chem. Zentr. 1962, 17 563.
3. Bichet, G. şi Poilane, G. D.A.S. 1122954, 10 dec. 1959. În: Chem. Zentr. 1963, p. 1 435.
4. De Ruyter von Stevenick, A. W. În: J. Chem. Soc. London, 1958, p. 2 066.
5. Dudley Cooke, M. Patent englez 805048,13 apr. 1959. În: Chem. Zentr. 1962, 9 517.
6. Pritzkow, W. şi Hofmann, R. În: J. Prakt. Chem. **14**, 1961, p. 131.
7. Sodomann, H., Hauschulz, B. şi Berg, G. DAS 1112527, 28 mart. 1959. În: Chem. Zentr. 1962, p. 10 276.
8. Ellis, J. R. B., Rafael, S., Robbers, J. A. şi Rossi, W. J. A. P. 2904592 30 iul. 1953, În: Chem Zentr. 11, 1962, p. 364.
9. Kharasch, M. Fone, A. şi Nudenberg, W. În: J. Org. Chem. **15**, 1950, p. 748.
10. Gerio, C. În: Chim. Ind. **45**, nr. 9, 1963, p. 1 087.
11. Leszcynski, Z. şi Zbiguiew, A. În: Prezemysl Chem., **44**, 1965, p. 488.
12. Kucer, R. V. şi Soroka, V. A. În: Zhur. priklad. Khim. SSSR **7**, 1961, p. 1573.
13. Leszczynski, Z. şi Treszezanovicz, E. În: Przemysl Chem., **36**, 1957, p. 664.
14. Leszczynski, Z. Radoniovicz, H. şi Teichert, A. În: Przemysl Chem., 37, 1958, p. 98.
15. Shushunov, V. A. şi Shlyapuikov, Y. A. Doklady Akad. Nauk SSSR, **128**, 1959, p. 341.
16. Razuvaev, G. A., Shushunov, V. A. şi Iablokov, V. A. Doklady Akad. Nauk. SSSR, **139**, 1961, p. 1 128.
17. Raley, H. Rust, F. şi Vaughan, W. În: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 1 336.
18. Ojiganova, V. şi Martinenko, A. Koks i Himia **2**, 1962, p. 41.

★

158

C. Beşchea şi R. Popescu: **Analiza prin cromatografie de repartiţie gaz-lichid a sistemelor *n*-heptan-diizopropilbenzeni — α-metilnaftalină şi *n*-hexadecan-diizopropilbenzeni — α-metilnaftalină**

Pentru controlul unor procese de separaţie s-a urmărit stabilirea unor noi metode de analiză pentru a se putea determina individual fiecare termen al seriei de hidrocarburi din sistemele *n*-heptan — diizopropilbenzeni — α-metilnaftalină şi *n*-hexadecan-diizopropilbenzeni — α-metilnaftalină.

La separarea şi determinarea componentelor din aceste amestecuri s-a folosit cromatografia de repartiţie gaz-lichid, metodă care satisface întrutotul necesităţile analitice actuale.

Se ştie că pentru a analiza amestecuri ale căror componente au temperaturi de fierbere relativ ridicate, cum este cazul de faţă, este necesară folosirea unor faze staţionare stabile la temperaturi cît mai înalte [1, 2]. În acest sens, fazele studiate au fost carbowaxul 1500 şi 1-hexadecil-2-naftalina [3,4].

Partea experimentală

Pentru executarea determinărilor practice s-a folosit un aparat cromatografic tip Pye-Argon, prevăzut cu detector de ionizare cu izotop radioactiv (stronţiu 90) şi argon, ca gaz purtător. Ca suport cromatografic s-au folosit kieselgur, produs de firma E. Merck-Darmstadt, şi celit C-22, produs al firmei Carlo-Erba din Milano. Granulaţia suportului a fost de 0,2—0,3 mm.

Coloana cromatografică a fost confecţionată dintr-un tub de cupru avînd lungimea de 300 cm şi diametrul interior de 4 mm. Această coloană s-a umplut cu suport impregnat cu carbowax 1500 şi 1-hexadecil-2-naftalină, după cum urmează: 285 cm s-au umplut cu celit C-22 impregnat cu 5% carbowax 1500, iar 15 cm cu kieselgur impregnat cu 10% 1-hexadecil-2-naftalină.

Condiţiile optime de temperatură şi debit au fost stabilite la 135°C şi 75 ml argon/min.

În figura 1 se arată cromatograma obţinută în cazul unui amestec de *n*-heptan, *n*-hexadecan, diizopropilbenzeni şi α-metilnaftalină. În afara acestor componenţi, în amestec s-a mai introdus o serie de hidrocarburi, cu scopul de a se asigura separarea şi în cazul folosirii unor fracţiuni, în locul componenţilor puri.

Concluzii

S-au făcut încercări pentru separarea acestor amestecuri şi prin folosirea separată a fiecărei faze, însă rezultatele au fost nesatisfăcătoare. Astfel, folosind carbowaxul 1500, *n*-tetradecanul este eluat o dată cu diizopropilbenzenii, care şi ei apar aproape neseparaţi. În cazul folosirii 1-hexadecil-2-naftalinei, componentele se separă perfect, însă analiza durează foarte mult (*n*-hexadecanul apare abia după 60 min de la introducerea probei).

În cazul soluţiei de compromis cu folosirea ambelor faze succesiv, s-a putut realiza o separare bună a tuturor componentelor din amestec într-un timp care nu a depăşit 60 min pentru o probă care a conţinut şi *n*-octadecan.

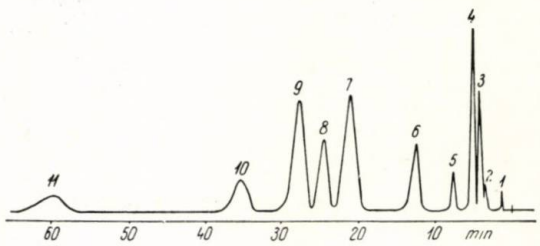


Fig. 1.

1 — *n*-heptan; *2* — *n*-tridecan; *3,4* — *o,m,p* — diizopropilbenzeni; *5* — *n*-tetradecan; *6* — *n*-pentadecan; *7* — *n*-hexadecan; *8* — β-metilnaftalină; *9* — α-metilnaftalină; *10* — *n*-heptadecan; *11* — *n*-octadecan.

Tabela 1

Componenta	Amestec etalon 1			Amestec etalon 2			Amestec etalon 3		
	introdus	obținut	abatere	introdus	obținut	abatere	introdus	obținut	abatere
n-Heptan	1,0	0,95	—0,05	1,0	0,95	—0,05	3,0	3,1	+0,1
n-Tridecan	1,7	1,6	—0,1	1,9	1,9	0	1,5	1,5	0
o, *m*, *p*-Diizopropilbenzeni	75,7	75,9	+0,2	63,1	62,8	—0,3	40,4	40,7	+0,3
n-Tetradecan	2,8	2,9	+0,1	3,8	3,9	+0,1	5,0	4,9	—0,1
n-Pentadecan	3,4	3,4	0	4,8	4,9	+0,1	7,2	7,0	—0,2
n-Hexadecan	7,2	7,0	—0,2	11,2	11,4	+0,2	20,6	20,3	—0,3
β-Metilnaftalină	2,2	2,15	—0,05	5,0	4,9	—0,1	8,5	8,7	+0,2
α-Metilnaftalină	3,2	3,3	+0,1	4,2	4,4	+0,2	8,5	8,4	—0,1
n-Heptadecan	1,6	1,7	+0,1	3,0	2,9	—0,1	4,0	4,0	0
n-Octadecan	1,2	1,1	—0,1	2,0	1,95	—0,05	1,3	1,4	+0,1

Reproductibilitatea metodei este bună, iar erorile de determinare se înscriu în acelea admise pentru analiza cromatografică (±2%) așa cum reiese și din tabela 1, în care sînt prezentate rezultatele obținute în cazul analizei a trei amestecuri sintetice.

Se precizează că metoda descrisă are o aplicabilitate cu mult mai mare decît aceea enunțată. Așa, de exemplu, hidrocarburile parafinice din amestec pot varia între C_7 și C_{18}, acelea alchilbenzenice între C_6 și C_{14}, iar cele alchilnaftalinice între C_{10} și C_{12}. Singura restricție constă în necesitatea de a nu exista suprapuneri de componenți (de exemplu *n*-heptandecanul cu dimetilnaftalinele).

1. Dal Nogare, S. și Juvet, R. S. Jr. Gas Chromatography, Intersciene Publisher, New-York-London, 1962,
2. Purnell, H. Gas Chromatography, John Wiley and Sons Inc. New-York-London, 1962.
3. Banister, B, și Elsner B. B. În J. Chem. Soc. 1951, p. 1 055.
4. Mikeska, L. A. În: Ind. Eng. Chem. **28**, 1936, p. 970.

O nouă reglementare a mișcării de invenții, inovații și raționalizări

Protecția juridică a realizărilor originale ale specialiștilor din întreprinderi, institute și ministere constituie o problemă care depășește interesele personale ale inventatorilor, devenind o necesitate a întregii industrii. În condițiile actuale, cînd țara noastră importă produse și instalații industriale din străinătate și cînd exportul de produse românești se află în continuă dezvoltare, este necesar ca realizările originale proprii să fie protejate și valorificate și pe calea brevetării.

De remarcat este faptul că firmele străine, care livrează produse și instalații în țara noastră, cunoscînd bine legislația de brevete, își înregistrează la O.S.I. toate realizările originale, pentru a împiedica, prin brevetele obținute, orice posibilitate de reproducere neautorizată a realizărilor respective. Ca o consecință, chiar dacă soluțiile au fost elaborate anterior în țară, aplicarea lor în producție nu mai este posibilă fără autorizarea și plata dreptului de licență posesorilor de brevete străine importate și la noi în țară.

Orice specialist ajunge mai devreme sau mai tîrziu în situația de a apela la cunoștințe din domeniul dreptului de inventator. Totodată, oricine are posibilitatea să realizeze invenții cu perspective de brevetare. Este firesc deci ca legislația și practica în vigoare în acest domeniu să fie bine cunoscute.

În țara noastră, există următoarele organe speciale create pentru reglementarea activității în domeniul invențiilor și inovațiilor: Camera de Comerț — pe lîngă care funcționează Biroul de brevete și invenții pentru străinătate — înființat în anul 1953, Oficiul de Stat pentru Invenții din Direcția generală pentru metrologie, standarde și invenții de pe lîngă Consiliul de Miniștri.

Actul normativ care reglementează această problemă în țară este Decretul nr. 884/1967. Prin intrarea în vigoare a acestui decret se abrogă toate legile și regulamentele anterioare dintre care citățm: Legea asupra brevetelor de invenții, cu modificările ulterioare, publicată în Monitorul Oficial nr. 229 din 17 ianuarie 1906, Regulamentul pentru aplicarea legii brevetelor de invenții din 17 ianuarie 1906, Decretul nr. 120/1955, privind organizarea Oficiului de Stat pentru standarde și invenții, Decretul nr. 324/1955 privind stabilirea taxelor pentru brevetele de invenții și pentru mărcile de fabrică și de comerț și altele.

În Buletinul Oficial al Republicii Socialiste România din 30 septembrie 1967 este publicat Decretul privind invențiile, inovațiile și raționalizările, care prevede că această activitate este sprijinită, îndrumată și stimulată de stat iar drepturile respective sînt recunoscute și protejate. La capitolul invenții, Decretul înscrie definiția invenției, protecția invențiilor, subiectul și obiectul protecției, drepturi de prioritate, acordarea brevetului de invenție, restrîngererea dreptului de folosire exclusivă a invenției, încetarea dreptului decurgînd din brevet. De asemenea Decretul cuprinde probleme privind inovațiile și raționalizările, soluționarea litigiilor privind acest domeniu, depozite financiare.

În același Buletin Oficial este publicată Hotărîrea pentru aplicarea Decretului nr. 884/1967 privind invențiile, inovațiile și raționalizările, document de o mare importanță și pentru specialiștii din industria chimică. H.C.M.-ul cuprinde, în numeroase capitole, problemele cele mai importante pe care trebuie să le cunoască fiecare inventator sau inovator. Astfel în ceea ce privește invențiile sînt indicate: modul în care se face cererea de brevet de invenție, și cum trebuie să fie întocmită descrierea invenției. Se subliniază că această descriere trebuie să scoată în evidență noutatea față de stadiul cunoscut al tehnicii mondiale, avantajele și cel puțin una din aplicațiile ei, iar la sfîrșit sub titlul « Revendicări» va cuprinde formulate pe puncte, elemente de noutate ale inovațiilor. Redactarea va fi astfel făcută încît realizarea invenției de către specialiști să fie posibilă pe baza descrierii.

Precizări importante sînt făcute în legătură cu examinarea cererii de brevet de invenție. Aceasta este supusă unei examinări cu privire la îndeplinirea condițiilor pentru constituirea depozitului reglementar, și legalitatea protecției solicitate pentru obiectul invenției. Se remarcă dreptul Direcției Generale

pentru Metrologie, Standarde şi Invenţii, de a modifica titlurile invenţiilor cînd acestea nu corespund conţinutului descrierilor sau dezvăluie conţinutul invenţiilor.

La titlul « Invenţii » atrage de asemenea atenţia, problema examinării cererii de brevet de invenţie cu privire la îndeplinirea condiţiilor pentru existenţa invenţiei brevetabile. Sînt arătate cazurile cînd condiţiile pentru existenţa unei invenţii brevetabile nu sînt îndeplinite, precum şi condiţiile de modificare şi înlocuire a unor părţi din descrierea şi desenele invenţiei.

Deosebit de importante sînt prevederile legate de examinarea cererii de brevet de invenţie cu privire la utilitate ca şi cele privind realizarea şi aplicarea invenţiei. De remarcat este obligativitatea întreprinderii, care a admis invenţia, de a o experimenta în cel mult un an de la data primirii descrierii şi a desenelor explicative ale invenţiei. Invenţiile admise pentru experimentare se includ, după importanţa lor, în planurile tehnice ale întreprinderilor sau sînt propuse pentru a fi incluse în planul de stat; invenţiile acceptate se includ în planurile de producţie, de către organele competente. Dacă invenţia a fost acceptată pentru aplicare, întreprinderea titulară a brevetului de invenţie stabileşte anul de folosire, planul de folosire, recompensa şi celelalte drepturi patrimoniale cuvenite inventatorului şi, dacă este cazul, hotărăşte trimiterea invenţiei pentru generalizare la celelalte întreprinderi interesate. Sînt aduse precizări în privinţa invenţiilor supuse unor reglementări speciale care cuprind probleme de protecţia muncii, instalaţii mecanice sub presiune sau de ridicat etc.

H.C.M.-ul precizează felul cum se acordă şi eliberează brevetul de invenţie şi certificatul de inventator. Aici se precizează, printre altele, ca inventatorul sau succesorul său în drepturi, căruia i s-a acordat certificat de inventator, are dreptul la o recompensă pentru aplicarea în ţară a invenţiei şi la o recompensă în cazul valorificării ei în străinătate. De asemenea sînt arătate condiţiile în care sînt restituite inventatorului cheltuielile făcute pentru realizarea invenţiei, precum şi drepturile ce-i revin de a aplica numele său sau o altă denumire pe produsele ce formează obiectul invenţiei. Inventatorii au pe de altă parte obligaţia de a da, în scris sau verbal, la cererea organelor în drept, lămuriri asupra invenţiilor şi să participe la realizarea şi experimentarea acestora.

Hotărîrea pentru aplicarea Decretului 884/1967 arată felul în care se stabileşte şi plătesc recompensele cuvenite persoanelor cărora li s-au eliberat certificate de inventator. Recompensa pentru aplicarea în ţară a invenţiei se stabileşte în raport cu avantajele economice realizate în primul an de aplicare a invenţiei sau în raport cu avantajele sociale. În cazul cînd unul din următorii 4 ani de aplicare a invenţiei este mai avantajos, inventatorul sau succesorul său are dreptul la recalcularea şi plata diferenţei ce rezultă pentru cel mai avantajos an din primii 5 ani de aplicare. Recompensa se compune dintr-o rată procentuală din suma reprezentînd avantajele economice realizate într-un an de aplicare a invenţiei, la care se adaugă cota fixă corespunzătoare. Recompensa minimă pentru aplicarea în ţară a unei invenţii este de 1000 lei. Recompensa pentru invenţia aplicată în ţară se majorează în unele cazuri ca, de exemplu: cînd invenţia duce la îmbunătăţirea substanţială a calităţii produselor faţă de documentaţia tehnică aprobată; cînd invenţia are ca efect exportul unor produse sau înlocuirea unor produse din import; cînd invenţia influenţează în mod deosebit punerea în funcţiune înainte de termen sau atingerea şi depăşirea în timp scurt a parametrilor proiectaţi pentru noile obiective industriale şi altele. HCM.-ul stabileşte, de asemenea, felul cum se plăteşte recompensa pentru invenţiile folosite sezonier, ce se întîmplă cînd aplicarea invenţiei nu a fost posibilă, ori a fost întreruptă.

Pentru valorificarea invenţiei în străinătate prin cesiune, licenţă, licenţă tehnică sau schimb reciproc de licenţe, inventatorul sau succesorul lui în drepturi beneficiază de o recompensă în valuta ţării în care se valorifică invenţia. Recompensa inventatorului se compune dintr-o cotă procentuală din încasările nete în valuta ţării respective, realizate ca urmare a valorificării invenţiei şi cota fixă corespunzătoare, plata făcîndu-se în valuta ţării în care se valorifică invenţia. De remarcat că recompensa pentru valorificarea invenţiei în străinătate se plăteşte integral, întreprinderea titulară a brevetului de invenţie beneficiind de o anumită cotă din încasările nete. Sînt stabilite de asemenea drepturile de care beneficiază inventatorul sau succesorul în cazul cînd invenţia este transmisă în străinătate cu titlul gratuit. Totodată se indică cine plăteşte recompensa, majorările, cheltuielile de realizare a invenţiei în cazul cînd aceasta este valorificată în ţară cît şi în străinătate.

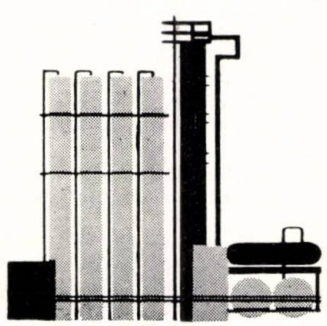
Interesante sînt capitolele din H.C.M., care arată felul cum pot fi transmise drepturile în legătură cu brevetul de invenţie şi certificatul de inventar, felul cum se face publicitatea în acest domeniu, ce taxe se percep pentru cererile de brevete de invenţii acordate, cum se face brevetarea şi valorificarea invenţiilor în alte ţări.

O atenţie deosebită este acordată în H.C.M. inovaţiilor şi raţionalizărilor arătîndu-se la început felul în care se înregistrează acestea iar apoi modul de rezolvare a propunerilor de acest fel. Propunerea de inovaţii sau raţionalizare se rezolvă de întreprinderea la care a fost înregistrată sau de forul în subordine căreia se află întreprinderea. Atrag atenţia condiţiile care se cer să fie îndeplinite de autori potrivit funcţiei pe care o deţine pentru ca propunerile să constituie inovaţii sau raţionalizări. Sînt exceptate doar acele propuneri care îmbunătăţesc produsele sau procedeele tehnologice. Tot în acest capitol este descris modul în care sînt admise pentru experimentare inovaţiile şi raţionalizările.

Inovatorul şi raţionalizatorul sau succesorii lor în drepturi au dreptul la o recompensă pentru aplicarea inovaţiei sau raţionalizării. H.C.M.-ul stabileşte cum se aplică articolele respective privind plata invenţiilor, în acest caz. Aşa, de exemplu, recompensa pentru o inovaţie este de 50% din recompensa pentru o invenţie, iar recompensa pentru raţionalizare este de 25% din recompensa pentru o invenţie, calculată în raport cu avantajele economice cumulate, realizate în primul an de aplicare. Recompensele pentru inovaţii şi raţionalizări ca şi cele pentru invenţii pot fi majorate pînă la 50%.

Recompensele şi celelalte cheltuieli privind invenţiile, inovaţiile şi raţionalizările se plătesc dintr-un fond denumit « Fondul de invenţii, inovaţii şi raţionalizări» care se constituie în întreprinderi şi la forurile lor superioare, în limita unei sume reprezentînd 0,25% din fondul de salarii scriptic planificat anual.

Decretul privind invenţiile, inovaţiile şi raţionalizările, Hotărîrea Consiliului de Miniştri pentru aplicarea acestui decret, constituie documente de o mare importanţă pentru dezvoltarea mişcării de inovaţii şi invenţii în ţara noastră. Studierea lor stimulează avîntul creator al muncitorilor, inginerilor şi tehnicienilor, a tuturor specialiştilor pentru a îmbogăţi patrimoniul de invenţii şi inovaţii în scopul dezvoltării continue a economiei noastre naţionale.



Cronică

Simpozionul « Tehnologii noi în industria metalelor neferoase din Republica Socialistă România »

În zilele de 10 şi 11 noiembrie 1967 a avut loc la Copşa-Mică simpozionul cu tema: « Tehnologii noi în industria metalelor neferoase din Republica Socialistă România », organizat de Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor — Comisia de tehnologia metalelor neferoase — în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice.

Au fost prezenţi specialişti din MICh, Ministerul Minelor, IMNR, ICEM, IPL, Institutul politehnic-Bucureşti, Combinatul chimico-metalurgic — Baia-Mare, uzina « 1 Mai »-Firiza, Uzina de alumină-Oradea, Uzina de aluminiu-Slatina, Uzina chimico-metalurgică-Zlatna, uzina « Neferal »-Bucureşti.

Cuvîntul de deschidere a simpozionului a fost rostit de directorul general al Uzinei chimico-metalurgice — Copşa-Mică, ing. Boris Muller.

Ing. Iosif Pavlon — director IMNR — a prezentat referatul « Probleme majore ce au trebuit să fie rezolvate la proiectarea instalaţiilor pentru topirea împreună a concentratelor de plumb şi zinc, cît şi la topirea în suspensie a concentratelor de cupru ».

Uzina de cupru de la Baia-Mare a fost iniţial proiectată pe soluţia: prăjire în strat fluidizat, topire în cuptor cu flacără, convertizare-electroliză. S-a adoptat apoi procedeul finlandez de topire în suspensie. Tot în cadrul acestei uzine, s-a abordat problema valorificării gazelor de la convertizarea cuprului la fabricarea acidului sulfuric.

În 1960, la Zlatna au fost puse în funcţiune convertizoare de 8 t capacitate, alimentate pentru prima oară cu mată lichidă, proiectate în exclusivitate în ţară.

Alte probleme apărute în proiectarea instalaţiilor de cupru au fost vehicularea gazelor în traseele tehnologice, ventilarea halelor de fabricaţie.

La Uzina chimico-metalurgică din Copşa-Mică, alegerea tehnologiei de topire împreună a concentratelor după procedeul ISP a fost determinată de specificul produselor noastre miniere, concentrate plumboase impurificate cu zinc, concentrate zincoase conţinînd plumb. Şi la această uzină s-au pus probleme de ventilaţie.

Ing. M. Fruchter — IMNR — a vorbit despre « Posibilităţi de extindere a procedeelor noi asupra unei zone mai largi de materii prime ».

Metodele moderne de extragere a metalelor din minereuri complexe de metale grele presupun o fază de preparare mecanică, care are două scopuri:

— eliminarea elementelor sterile din minereu, pentru concentrarea componenţilor utili în produsul obţinut;

— separarea componenţilor utili în mai multe concentrate, în cazul în care minereul reprezintă un amestec de diverse minerale utile.

În afara procedeelor de valorificare a metalelor (în special zincul) din concentrate plumboase şi a plumbului din cele zincoase, în străinătate s-au pus la punct următoarele procedee:

— *Füming* de prelucrarea zgurelor din metalurgia plumbului sau cuprului, pentru extragerea zincului.

— *Hidrometalurgic Marinduque — Filipine.* În Filipine se produc concentrate cu 17% Cu şi 13,5% Zn. Procedeul constă în tratarea concentratului de sulfuri cu amoniac şi aer sub presiune de 6 atm, la 70°C.

Procedeul aplicat numai la concentrate de cupru-zinc poate fi extins şi la cel de plumb-cupru-zinc.

— *Hidrometalurgic prin sulfatizare.* În Japonia, concentrate sulfuroase cuprozincoase se prelucrează după metoda hidrometalurgică, care cuprinde faza de prăjire sulfatizantă în strat fluidizat, prin care se obţine transformarea sulfurilor de zinc în sulfat. Procedeul permite extragerea în paralel şi a altor sulfaţi, dar are dezavantajul valorificării parţiale a sulfului la prăjire.

— *Electrotermic.* Utilizarea cuptoarelor electrice ca agregate de topire a concentratelor mono- şi polimetalice.

— *Procedee de topire ciclonare.* Utilizarea topirii cu suspensie sau ciclon prezintă avantajul autoîntreţinerii termice, deoarece utilizează energia calorică degajată la oxidarea sulfurilor metalice.

— *Procedeul convertizării reducătoare* este procedeul de prelucrare a concentratelor cupro-zincoase în convertizor cu suflare de amestec aer-cărbune.

— *Procedeul topirii în cuptoare cu cuva scurtă.* Procedeul se bazează pe comportarea componenţilor şarjei în atmosferă puternic reducător-volatilizantă.

— *Procedeul volatilizării în cuptoare rotative.*

Avantajul utilizării acestora constă în uşurinţa conducerii procesului tehnologic, realizarea şi menţinerea atmosferei necesare în cuptor, prin componenţa şarjei şi circulaţia de gaze, şi uşurinţa separării produselor obţinute.

— Ing. Fl. Oprea, ing. D. Taloi şi ing. I. Vişa au prezentat referatul: « Consideraţii privind aspectele fizico-chimice ale principalelor procese din furnal ISP ».

Reacţiile principale de reducere care au loc în furnalul ISP (Imperial Smelting Process), pe înălţimea cuptorului, se pot împărţi în mai multe grupe.

— Reacţiile principale de reducere din regiunea gurilor de vînt.

— Reducerea în cuvă.

Se redau în amănunt toate reacţiile chimice care au loc.

Zincul produs în furnalul ISP conţine 1—1,2% Pb, peste 0,2% Cd şi cantităţi minore de Cu, Fe, As, Na iar Zn 98,5—98,9%.

Ing. I. Zultner, Uzina chimico-metalurgică din Copşa-Mică a prezentat referatul: « Extracţia concomitentă a zincului şi plumbului prin procedeul furnal ». În afară de aspectele teoretice ale procedeului, se arată tehnologia de fabricaţie. Tehnologia de extracţie concomitentă a zincului şi plumbului constă din prăjirea aglomerantă, urmată de o topire în furnal. În urma organizării ştiinţifice a producţiei, productivitatea furnalului va creşte, ajungînd în 1970 la 45 000 t zinc/an.

Ing. D. Leaua, CCM « Gh. Gheorghiu-Dej » — Baia-Mare a prezentat referatul despre « Topirea în suspensie a concentratelor cuproase ».

Variantele de topire în suspensie se bazează pe principiul comun al amestecului intim între agentul de oxidare şi şarja de prelucrat, care se realizează în practică prin injectarea şarjei într-un spaţiu de reacţie încălzit cu ajutorul unor arzătoare de construcţie specială şi care permit:

— utilizarea la maximum a suprafeţelor mari de reacţie a particulelor fine de concentrat, deci realizarea unor viteze mari ale proceselor chimico-metalurgice, cu posibilitatea valorificării optime a efectelor termice;

— reducerea la maximum a excesului de oxidant necesar procesului.

Ing. Gh. Grebles, CCM « Gh. Gheorghiu-Dej » — Baia-Mare a prezentat referatul: « Probleme apărute în introducerea şi însuşirea procedeului de topire în suspensie ».

În referat se arată problemele care au trebuit să fie rezolvate după punerea în exploatare a uzinei de cupru. Aceste probleme se referă la utilaje, aparatură de măsură şi control, ventilaţie.

Măsurile realizate, precum şi cele preconizate a se realiza vor duce la îmbunătăţirea funcţionării uzinei.

După prezentarea referatelor, au urmat întrebări şi discuţii legate de cercetare, tehnologie, materii prime, proiectare.

Ing. I. Buda, director general al DGIMNR, a încheiat cu o serie de concluzii şi aprecieri asupra activităţii depuse în acest domeniu.

Ing. I. Pavlon, preşedintele comisiei de tehnologia metalelor neferoase, a dat citire rezoluţiei care cuprinde următoarele măsuri:

Privitor la metalurgia zincului şi plumbului

1. Pentru a intensifica procesul de topire în furnal ISP, se recomandă în prima etapă:

— creşterea debitului de aer insuflat în furnal;

— ridicarea temperaturii aerului preîncălzit;

— studiu tehnico-economic privind eficienţa economică a aplicării măsurilor preconizate la specificul materiei prime, prevăzute în perspectivă;

pentru etapa următoare:

— utilizarea aerului îmbogăţit în oxigen;

— examinarea adoptării procesului de dezincare în vacuum, care va duce la obţinerea unei calităţi superioare de zinc şi reducerea scoarţelor de condensator şi separare.

2. Pentru asigurarea aglomeratului necesar capacității mărite a furnalului se propune:

— reducerea treptată a cantității de aglomerat retur din șarjă prin adaos mărit de materiale oxidice;

— folosirea integrantă a suprafeței active instalate a mașinii de aglomerare;

— creșterea stratului total de aglomerare la 350—380 mm cu limitarea vitezei mașinii de aglomerare la 1 m/min și stabilirea excesului optim de aer insuflat;

— reducerea conținutului de sulf în aglomerat sub 1%, prin îmbunătățirea pregătirii șarjei, începînd de la dozarea componenților pînă la alimentarea pe bandă de aglomerare.

3. Pentru recuperarea mai avansată a cadmiului conținut în materia primă și pentru asigurarea calității zincului de furnal din punctul de vedere al conținutului-limită de cadmiu se propune:

— definitivarea tehnologiei de tratare a apelor de la turnul de condiționare al instalației de aglomerare ISP cu realizarea unei instalații experimentale în acest scop;

— stabilirea unei tehnologii adecvate de extragere a cadmiului din prafurile volatile de la filtrul electric al aglomerării ISP;

— intensificarea procesului de rectificare a zincului printr-o alimentare mărită a coloanei de plumb și micșorarea raportului $\frac{\text{zinc R1}}{\text{zinc R2}}$ pînă la limita maxim posibilă.

4. În scopul îmbunătățirii randamentelor totale de extracție în tehnologia ISP se propun:

— adoptarea unei compoziții corespunzătoare a zgurei cu conținut minim de zinc, plumb, cupru;

— separarea mai bună a produselor topirii și reducerea antrenărilor de metale în zgură;

— îmbunătățiri funcționale și de exploatare a sistemului condensator-separare.

Privitor la metalurgia cuprului

1. Uniformizarea șarjei prin:

— punerea în concordanță a compartimentării depozitului cu sorturile aprovizionate sau atribuirea unui număr redus de sorturi cu volum mai mare;

— diminuarea efectului înghețării concentratelor prin uscarea la 5,5—6% apă la furnizori.

2. Evitarea formării lipiturilor și coroziunii cărămizilor la cuptoare prin:

— respectarea conținutului optim de SiO_2 în zgură (27—29%), limite la care efectul de coroziune al cărămizilor este redus, iar formarea Fe_3O_4 parțial împiedicată;

— menținerea constantă a raportului aer-șarjă pentru o mată de 48—53 %.

3. Adoptarea de zgure cu viscozitate redusă și greutate specifică mică.

4. Diminuarea Pb și Zn în concentrate.

5. Redistribuirea concentratelor între uzinele metalurgice.

S-au mai propus efectuarea de studii meteorologice locale pentru purificarea atmosferei.

Ing. R. Actarian

RECENZII

SIMIONESCU CRISTOFOR ȘI OPREA VASILIU CLEOPATRA: **„Mecanochimia compușilor macromoleculari"** Editura Academiei Republicii Socialiste România, București, 1967, 343 p., 260 fig., 90 tab., format 240 × 170

Această ramură a chimiei, apărută prin fuziunea celor două științe care stau la bază: mecanica și chimia polimerilor, s-a dezvoltat rapid abia în ultimii ani deși era de mult cunoscută.

Este important că fundamentarea teoretică a unor fenomene constatate în urmă cu multe decenii a fost făcută abia foarte recent ceea ce a permis mecanochimiei să apară ca o știință aparte numai acum. Modificarea proprietăților cauciucurilor prin masticare era cunoscută în urmă cu un secol și jumătate, iar solubilizarea parțială a amidonului în apă în urma acționării unor forțe de frecare a fost publicată acum un secol. Totuși apariția mecanochimiei polimerilor ca o ramură independentă a științei a fost posibilă numai după dezvoltarea chimiei macromoleculelor și aceasta a avut loc în ultimele decenii. Așa se explică de ce studiile teoretice care stau la baza fenomenelor care apar în cazul acțiunii forțelor mecanice asupra macromoleculelor, au fost făcute abia acum, de ce explicația unor constatări experimentale aplicate în practică s-au putut face cu atîta întîrziere.

Sub acțiunea forțelor mecanice asupra polimerilor, în zonele intens solicitate ale macromoleculei, au loc procese de distrucție însoțite de scindarea legăturilor chimice. Efectul acțiunii mecanice este apariția macroradicalilor care reacționează în continuare, ducînd la formarea unor compuși cu proprietăți noi. Realizarea practică a distrucției mecanice a polimerilor este posibilă atît în stare solidă (masticare la rece, măcinare vibratorie, vălțuire-frezare, crioliză etc.) cît și în soluție (ultrasonare, agitare rapidă, descărcări electrice la înaltă tensiune etc.). Indiferent de calea abordată sau de natura polimerului, se urmărește realizarea unor materiale, cu noi proprietăți, care să corespundă exigențelor mereu crescînde ale tehnicii. Dar modificarea proprietăților macromoleculei, în urma acțiunii forțelor mecanice și-a găsit o importantă perspectivă și în biochimie. Mecanochimia biopolimerilor a dus la constatarea transformărilor suferite de acizii nucleici și proteine, ceea ce deschide posibilități deosebite în viitor pentru elucidarea unor probleme biologice și mai ales pentru realizarea unor mutații corespunzătoare ale caracterelor ereditare. Procesele distructivo-recombinatorii studiate de mecanochimia macromoleculelor au căpătat o importanță deosebită atît în știință pentru cunoașterea proprietăților unor macroradicali cît și în tehnică pentru realizarea unor sinteze de primă importanță: obținerea copolimerilor bloc și a copolimerilor grefați. Prin aceste reacții de interpolimerizare s-au realizat noi compuși macromoleculari a căror rol s-a dovedit cu totul deosebit.

În literatura noastră prima monografie consacrată mecanochimiei este cea de față. Bazîndu-se pe o foarte bogată literatură autorii au cuprins atît aspectele teoretice cît și cele aplicative. Sînt arătate mecanismele proceselor de distrucție mecanochimică, precum și parametri care influențează aceste procese. După analizarea consecințelor proceselor de distrucție a macromoleculei pe cale mecanică sînt expuse dezvoltat metodele de distrucție cele mai caracteristice realizate prin prelucrarea polimerilor în fază solidă, precum și în soluție. Se fac considerații generale asupra proceselor ce au loc, se prezintă aparatura în care se realizează distrucția mecanochimică și în continuare se trec în revistă rezultatele obținute de diverși cercetători în urma studiilor făcute asupra diferitor tipuri de polimeri. Sinteza materialului de literatură este bine făcută și servește pentru o completă documentare în acest domeniu.

Aspectelor de sinteză a noilor compuși realizați prin recombinări, disproporționări, grefări etc. le este consacrată ultima parte a cărții în care sînt foarte atent prelucrate cele mai recente date publicate. Prin felul cum a fost alcătuită această monografie ea reprezintă o lucrare de mare ajutor cadrelor de specialitate.

SABĂU CARMEN: **„Schimbul ionic" — Teoria și aplicațiile sale în chimia analitică.** Editura tehnică, București, 1967, 305, p., 54 fig., 25 tab., format 200 × 145

Răspîndirea rapidă la noi a metodelor bazate pe schimbul ionic în industrie și în tehnica de laborator reclama și o documentare corespunzătoare. Pentru o aplicare judicioasă a principiilor teoretice care stau la baza acestor procese, cît și pentru adoptarea soluțiilor tehnice adecvate era necesară o informare completă a chimiștilor și inginerilor interesați. În acest scop s-au editat unele cărți consacrate schimbului ionic, prea puține la număr față de importanța problemelor. Aceste cărți au cuprins și aspectele teoretice într-o formă concisă, accentul punîndu-se pe aspectele aplicative, industriale. Dacă pentru proiectanții și tehnologii care se preocupau de instalațiile cu schimbători de ioni îndrumările erau satisfăcătoare, pentru aprofundarea teoretică a proceselor și pentru aspectele analitice bilanțul era deficitar. Cartea de față completează în mod reușit aceste lacune satisfăcînd în cea mai mare parte exigențele mereu mai mari ale celor ce aplică această tehnică modernă în laboratoare.

În carte descrierea schimbătorilor de ioni și a modului lor de preparare este abia amintită, aceste aspecte fiind considerate cunoscute. Într-adevăr materialul cuprins în lucrările anterioare (ale Prof. T. Ionescu) este cu totul suficient pentru cei ce folosesc schimbătorii de ioni. În cazul de față se insistă mult asupra proprietăților rășinilor schimbătoare de ioni, subliniind în mod special factorii care influențează adsorbția ionilor.

Aspectele teoretice ale schimbului ionic sînt bine expuse, prezentîndu-se statica, cinetica şi dinamica proceselor. Dat fiind faptul că nu s-a realizat o teorie generală care să explice variatele procese legate de schimbul ionic, autoarea a prezentat concluziile diverşilor cercetători din care se desprind cu uşurinţă progresele realizate în studiul teoretic al schimbului ionic. Se arată modul de deducere a ecuaţiilor bazate pe mecanismul de adsorbţie, a celor bazate pe legea acţiunii maselor sau pe echilibrul de membrană. Tratarea termodinamică a schimbului ionic este foarte bine făcută, iar din studiile cinetice rezultă factorii care influenţează viteza procesului. Pentru explicarea fenomenelor de schimb ionic pe coloană sînt dezvoltate teoriile bazate pe viteze de schimb şi teoriile de echilibru, cuprinzînd un bogat bagaj de date necesare pentru aprofundarea procesului.

Aplicaţiile schimbului ionic în chimia analitică reprezintă o trecere în revistă a rezultatelor obţinute de diverşi cercetători pentru separarea elementelor pe grupe şi mai ales pentru separări în cadrul aceleiaşi grupe. Sînt astfel studiate cele mai variate condiţii de separare ale elementelor din cele opt grupe (principale şi secundare) ale tabloului periodic. Desigur parte din foarte bogata literatură publicată în acest domeniu nu a putut fi cuprinsă decît prin referiri şi s-au evidenţiat numai tehnicele mai importante adoptate. S-a urmărit a se da indicaţiile necesare pentru aplicare, avînd în vedere că adoptarea unei noi metode cu schimbători de ioni este foarte comodă, tehnica de lucru fiind simplă.

Rezultatele îmbunătăţite ale schimbului ionic în prezenţa solvenţilor organici (ducînd la o selectivitate mărită şi o adsorbţie mai bună) a determinat să fie întreprinse numeroase cercetări în această direcţie. S-au cuprins în carte aceste lucrări subliniindu-se avantajele folosirii în multe cazuri a sistemelor solvenţi polari neapoşi-apa. Atît în cazul folosirii soluţiilor apoase cît şi în cazul adoptării solvenţilor organici un spaţiu mare s-a acordat problemelor de separare a lantanidelor şi actinidelor.

Această monografie consacrată schimbului ionic se bazează pe o foarte bogată bibliografie (860 trimiteri), pe care cititorul este îndrumat să o consulte pentru cunoaşterea detaliată a problemelor.

KONDRATIEV N. V.: **„Structura atomilor şi moleculelor"** Editura tehnică, Bucureşti, 1967, 503 p., 127 fig., 63 tab. format 240 × 170.

Abundenţa de cărţi, consacrate studiului atomilor şi moleculelor, care au fost editate în ultimul an nu trebuie considerată ca o „întîmplare fericită". Dacă această stare de lucruri mulţumeşte acum fizicienii şi chimiştii care se ocupă cu asemenea probleme, ea trebuie analizată mai atent. Sînt cîteva cauze principale care explică apariţia simultană a unor lucrări originale şi traduceri consacrate atomului, moleculei şi spectrelor lor. În primul rînd trebuie apreciată creşterea rapidă a numărului celor care sînt ocupaţi în acest domeniu. Analize spectrale se fac în mod curent şi în număr din ce în ce mai mare în institutele noastre de cercetări şi în laboratoarele uzinale mari. Aceasta presupune un număr sporit de specialişti cu pregătire adecvată, ceea ce instituţiile noastre de învăţămînt superior au asigurat. Simultan cu creşterea numerică a acestora a apărut şi imperativul calificării avansate în domeniu, a cunoaşterii temeinice a aspectelor teoretice pentru a le putea aplica judicios în practică. Şi aici, necesitatea unei bune documentări a întîmpinat dificultăţi datorită lipsei unor „cărţi de bază" în literatura noastră. Cei interesaţi trebuiau să apeleze ca notele cursurilor universitare sau la manualele în limbi străine mai puţin comod de manevrat pentru numeroşii solicitatori. Pentru a face faţă tuturor acestor cerinţe s-au editat într-un timp atît de scurt mai multe cărţi, fiecare dintre editurile de resort aducîndu-şi contribuţia sa. Această remediere a situaţiei anterioare trebuie apreciată cu atît mai mult cu cît aceste ultime apariţii sînt de un înalt nivel ştiinţific şi satisfac din punct de vedere al fondului şi prezentării toate exigenţele.

În lumina celor amintite traducerea cărţii prof. K o n d r a t i e v face faţă bine pentru o documentare temeinică şi totodată facilă. Autorul pare a fi un bun pedagog şi pe baza experienţei sale didactice a urmărit să prezinte materialul într-o formă care să intereseze pe cititor. El a expus aspectele teoretice într-o formă deosebit de clară, făcînd dese referiri la fenomene concrete. A reuşit astfel să dea cărţii o valoare aplicativă şi în acelaşi timp să înlesnească mult însuşirea noţiunilor tratate. Nivelul ştiinţific ridicat la care sînt tratate problemele constituie o calitate a acestei cărţi care se înscrie astfel printre „cărţile de bază" apărute la noi pentru studiul atomului şi moleculelor. Împărţită în 10 capitole, între care există o legătură judicios evidenţiată în cursul tratării diferitelor probleme, cartea cuprinde un bogat material referitor la proprietăţile electronilor, structura nucleului, structura învelişului electronic al atomului, spectroscopia atomică, natura legăturilor chimice, spectrele moleculare, proprietăţile electrice şi magnetice ale atomilor şi moleculelor etc. Este de reţinut că discutarea aspectelor teoretice serveşte pentru studiul sprectrelor atomice şi moleculare, constituind un valoros material pentru înţelegerea, aprofundarea şi rezolvarea problemelor ivite în practică. Pentru studiul structurii atomilor şi moleculelor specialiştii vor găsi în carte toate elementele necesare.

Bibliografia dată la sfîrşitul fiecărui capitol cuprinde cărţile de primă importanţă consacrate acelui domeniu, apărute în literatura străină, cei interesaţi găsind astfel preţioase indicaţii pentru o eventuală documentare suplimentară.

S. E. DREYFUS: **Programarea dinamică şi calculul variaţiilor** (Dynamic Programming and the Calculus of Variations), Academic Press, 1966.

În problemele de proiectare optimă a utilajelor chimice, cît şi în problemele de conducere optimă a produselor tehnologice cu ajutorul dispozitivelor de automatizare, metoda programării dinamice ocupă un loc de primă însemnătate. Faţă de alte metode moderne de calcul al regimurilor optime, programarea dinamică oferă unele avantaje importante, mai ales şi prin faptul că poate fi uşor adaptată spre rezolvare concretă cu ajutorul unui calculator numeric. În acelaşi timp, aplicarea acestei metode de calcul trebuie să se facă în strînsă corelaţie cu metodele clasice de calcul al regimurilor optime, în special metoda calculului variaţiilor.

Acestor scopuri fundamentale le răspunde cartea lui Dreyfus de la societatea "Rand Corporation" din S.U.A., întreaga expunere a materialului fiind făcută la un înalt nivel ştiinţific, foarte clară şi în acelaşi timp însoţită de numeroase aplicaţii.

Lucrarea conţine şapte capitole. În capitolul I se expun principiile metodei programării dinamice şi se enunţă principiul optimalităţii ca principiu fundamental al acestei metode, iar în capitolul următor se expun noţiunile fundamentale ale metodei calculului variaţiilor, acest material fiind dezvoltat strict corespunzător scopului cărţii.

Următoarele două capitole sînt dedicate rezolvării unor probleme fundamentale din domeniul clasic al calculului variaţiilor cu ajutorul metodei programării dinamice. În capitolul V se rezolvă, folosind atît metoda clasică, cît şi metoda programării dinamice, problemele de optimizare cu constrîngeri, iar în capitolul VI se aplică aceste două metode în scopul rezolvării unor probleme de optimizare cu caracter mai special.

În general, aceste capitole sînt dedicate rezolvării problemelor deterministe de optimizare, conchizîndu-se că orice problemă de optimizare rezolvată prin metoda clasică a calculului variaţiilor poate fi rezolvată şi cu ajutorul programării dinamice.

Avantajele acestei ultime metode sînt în mod mai accentuat puse în evidenţă în capitolul VII, care este destinat rezolvării problemelor de optimizare privind sistemele stochastice şi adaptive.

Date fiind calităţile de expunere gradată şi didactică a materialului, ca şi legătura cu metodele clasice de optimizare, cartea este valoroasă pentru însuşirea principiilor fundamentale şi a modului de aplicare a programării dinamice, importanţa acestei metode fiind din ce în ce mai mare atît pentru elaborarea utilajelor chimice, cît şi pentru automatizarea proceselor respective.

INFORMAȚII ECONOMICE

De curînd a intrat în funcțiune cea mai mare instalație pentru oxidarea cu aer a ciclohexanului construită la Wilton — Anglia. După datele publicate fabrica funcționează de mai bine de două luni în condiții optime la o capacitate de 200 000 t/an amestec de ciclohexanol/ciclohexanonă.
Materia primă, ciclohexanul, este obținută de la uzina de produse aromatice ale aceleiași firme de capacitate 400 000 t/an. Acestea prin hidrodezalchilare trec în benzen care apoi prin hidrogenare este convertit în ciclohexan.
Inițial firma I.C.I. a construit cu ani în urmă la Wilton o instalație de obținere a ciclohexanol/ciclohexanonei pe calea oxidării cu acid azotic, pe care a abandonat-o în favoarea procedeului Halcon.
De curînd s-a anunțat extinderea fabricii de produse aromatice cu încă 500 000 t/an și în mod indirect și aceea pentru oxidarea cicloxanului.
Amestecul de ciclohexanol/ciclohexanonă este utilizat la obținerea acidului adipic, un intermediar la fabricarea nylonului 66.

★

Prima instalație continuă de reformare după procedeul I.C.I. a intrat de curînd în funcțiune la Cornwell—Ontario și a costat 5,5 mil. dolari fiind prima de acest fel din S.U.A.
În principiu procedeul aplicat constă în vaporizarea naftenelor utilizate ca materii prime, amestecarea cu vapori și apoi trecerea amestecului sub presiune în cuptorul de reformare catalitică de tip I.C.I., pentru obținerea gazelor formate din hidrogen, oxid de carbon, bioxid de carbon și metan. Gazul de sinteză este apoi comprimat la 350 at și convertit catalitic în metanol. Gazele nereacționate se separă de metanol și se recirculă. Metanolul brut se purifică prin distilare sub presiune redusă.

★

Cu ocazia unui congres ținut recent în America, au fost publicate cifre interesante privind evoluția producției mondiale de amoniac. Astfel, la începutul anului 1967, producția mondială a atins 33,2 mil. t/an. În același timp a fost anunțată construcția de noi uzine care vor face să crească această producție cu 28,8 mil. t, astfel că în 1972, ținînd seama și de închiderea unora, se vor fabrica 54,5 mil. t. Se apreciază că în 1969, în Statele Unite, circa 33% din producție se vor realiza în unități gigant și circa 52% în unități avînd o capacitate anuală mai mare de 150 000 t. În celelalte țări, la începutul anului 1967, aproximativ 7,7 mil. t amoniac sînt obținute în 108 uzine care produc între 50 000 și 100 000 t/an. Există, de asemenea, 59 fabrici, a căror capacitate este cuprinsă între 100 000 și 150 000 t, iar alte 128 care produc sub 50 000 t, însumînd circa 3,6 mil. t/an. În afară de Statele Unite, nu există o altă țară unde să fie în funcțiune instalații avînd o capacitate mai mare de 1 000 t/zi. În schimb, sînt în construcție în prezent 27 de uzine, a căror capacitate va depăși 300 000 t/an și a căror producție globală se va ridica la 9,6 mil. t. Așa cum rezultă din tabela ce urmează, diferența mare dintre producție și consum, preconizată pentru anul 1969 — 1970, determină ca în anii următori această diferență să se micșoreze.

Capacitatea de producție și consumul de azot în mil. t/an

Anul	Consumul	Capacitatea de producție	Excesul de producție
1966—1967	24,8	25,2	4
1967—1968	27,4	32,1	4,7
1968—1969	30,4	38,2	7,8
1969—1970	33,7	43,2	9,5
1970—1971	37,2	44,2	7
1971—1972	41,6	44,2	2,6

În timp ce în 1965 ureea nu reprezenta decît 13% din totalul de îngrășăminte cu azot, se apreciază că acest procentaj se va ridica în 1975 la circa 32%.

★

Evoluția consumului de molibden în țările capitaliste (în mii t Mo) a fost următoarea:

Anul	Statele Unite	Alte țări	Total
1961	15 900	18 600	34 500
1965	24 000	21 300	45 300
1966	27 200	23 100	50 300

fiind repartizat în 1966, între diverse produse, astfel:

— oțeluri aliate (altele decît cele pentru utilaje)	43 %
— oțeluri inoxidabile	19 %
— oțeluri pentru utilaje	11 %
— laminate, fontă și oțeluri	9 %
— produse chimice și lubrifiante	7 %
— superaliaje	6 %
— molibden metal	4 %
— diverse	1 %

Rezervele de molibden de la Henderson, S.U.A. sînt apreciate la 236 mil. t minereu cu 0,45% MoS_2. Primele evaluări au arătat posibilitatea fabricării anuale a 23 000 t.

★

În baza unor contracte semnate de curînd, SNIA-Viscoza livrează instalații pentru fabricarea sulfurii de carbon în Bulgaria (capacitate 20 000 t/an) și în U.R.S.S. (65 000 t/an).

★

La Arzew, în Algeria, o serie de firme franceze au început construcția unui mare complex chimic, care va intra în producție în 1969 și va costa 250 mil. dinari. Aici se vor produce zilnic 1 000 t amoniac, 400 t acid azotic, 500 t azotat de amoniu și 400 t uree granulată. O parte din aceste îngrășăminte se vor folosi în țară, iar alta se va exporta.

★

Banca Europeană de Investiții a alocat un împrumut de 30 mil. Fr. pentru construcția, la Ottmarsheim, a unui complex franco-vest german, ce va produce anual 300 000 t îngrășăminte compuse și 100 000 t azotat de amoniu.
Împrumutul va fi rambursat în 12 ani, cu o dobîndă de 6,5%. Costul întregului complex se ridică la 300 mil. Fr.

★

Uniunea Sovietică a semnat un contract de colaborare cu firma UCB — Belgia privind construirea unei fabrici de fibre acrilice de către aceasta, care va intra în producție la începutul anului 1970. De asemenea, acordul prevede un schimb de informații privind ultimele noutăți în acest domeniu, în mod special materiile prime folosite.

★

Cele două mari firme producătoare de zirconiu din Statele Unite apreciază că în anul în curs se vor produce peste 1 250 t zirconiu metal, cu aproape de două ori mai mult decît în 1965. Consumatorul cel mai mare de zirconiu rămîne tot energia nucleară; în industrie ca metal cu rezistență la coroziune ridicată se consumă o cantitate relativ mică.
Prețul zirconiului este de 33 dolari / kg față de 6,6 dolari/kg pentru titan.

★

Producția de K_2O a R.D. Germane a crescut de la 1,3 mil. t în 1950 la 1,5 mil. t în 1955, 1,6 mil. t în 1960 și 1,9 mil. t în 1965. În urma raționalizărilor și extinderilor care sînt în curs, capacitatea de producție va ajunge în 1970 la 2,4—2,5 mil. t.

★

În Anglia la Dordrecht a intrat în producție curentă prima fabrică de freon din Europa, construită de firma Du Pont. În cadrul aceleiași uzine se construiește și prima instalație pentru obținerea rășinilor fluorocarbonice de tip PTFE.

★

S-a anunțat că în Japonia a fost terminată proiectarea unei fabrici de poliizopren de capacitate 30 000 t/an, prevăzută a intra în funcțiune în 1969.
Fabrica a fost proiectată pe baza datelor experimentale obținute într-o instalație—pilot în care s-a verificat tehnologia de lucru și în mod special utilizarea dimetilformamidei ca solvent la extracția izoprenului din fracțiunea C_5. La polimerizare se folosește procedeul Goodrich-Gulf.
De fapt producția arătată se va realiza în două unități identice de 15 000 t, una la Tokuyama și alta la Chiba.
Materia primă C_5 se va obține la cracarea produselor nafta.
Firma prevede de asemenea creșterea producției de cauciuc butil în următorii doi

ani de la 15 000 la 25 000 t/an, aplicînd procedeul Goodrich-Gulf.

★

Producția de fibre sintetice a Poloniei a fost în ultimul an de 27 000 t și este prevăzută a ajunge în următorii trei ani la 75 000 t. Mașinile textile necesare prelucrării acestor fibre sînt achiziționate din Italia de la firma SNIA-Viscosa.

★

În Albania a fost dată în funcțiune la Fieri prima fabrică de îngrășăminte cu azot construită în întregime de Societatea Montecatini. Capacitatea inițială de producție este: 50 000 t NH_3/an, 168 000 t/an acid azotic de concentrație 53% și 112 000 t/an azotat de amoniu.

★

În Republica Africa de Sud la Umbogintwini a fost terminată de curînd cea mai importantă fabrică de amoniac din această parte a lumi. Ea aparține Societății Africane Explosives și a intrat în funcțiune în septembrie 1967. Uzina produce pe zi 600 t amoniac și 570 t uree după procedeul Stamicarbon, acoperind necesarul intern, iar o parte va merge la export.

★

S-a anunțat că de curînd a început în Anglia fabricarea industrială a oțelului placat cu titan după un procedeu de sudură prin explozie. Utilizarea acestui material nou permite de a beneficia de toate calitățile titanului în ceea ce privește rezistența la coroziune, prețul de cost al oțelului placat fiind comparabil cu acela al oțelului inoxidabil.

★

O importantă fabrică de acid fosforic, cu o capacitate de 500 t/zi P_2O_5, care va lucra după procedeul Prayon, este în construcție la Anvers, urmînd a intra în funcțiune în 1969. Uzina va alimenta cu acid șase țări din Piața Comună și va consuma anual 600 000 t/an rocă fosfatică.
Fosfogipsul rezidual va fi utilizat la obținerea ipsosului, pentru construcții, după procedeul Giulini, aplicat deja industrial la uzina din Zandvoorde, într-o instalație de capacitate 50 000 t/an.

★

Utilizarea rocii fosfatice măcinate direct ca îngrășămînt a crescut în ultimii ani în U.R.S.S., reprezentînd în 1966 circa 31% din totalul de îngrășăminte, față de numai 24% în 1960, așa cum rezultă din următoarele cifre:

Consumul de îngrășăminte cu fosfor în U.R.S.S. (mii t P_2O_5)

	1960	1964	1965	1966
Rocă măcinată	265	265	617	761
Alte îngrășăminte	823	1 284	1 504	1 664
Total folosit	1 088	1 849	2 121	2 425
Media aplicată, kg P_2O_5/ha	5,0	8,4	9,6	11,0
Rocă măcinată	1,2	2,6	2,8	3,5
Alte îngrășăminte	3,8	5,8	6,8	7,5

★

Producția și consumul total de azot în anul 1966—1967 a fost cu 9% mai mare decît în anul precedent, rămînînd totuși mai mic față de anii precedenți cînd s-a înregistrat o creștere anuală de 12%. Această micșorare se datorește în mare parte nerealizării producției uzinelor intrate recent în funcțiune.
Producția mondială de azot a totalizat în 1966/1967 25 385 000 t, față de 23 201 000 t în 1965/1966. Consumul a totalizat 24 992 000 t, față de 22 507 000 t în 1965—1966. Capacitatea de producție pentru trietilenglicol estimată pentru anul în curs la 28 000 t/an va ajunge în 1968 la 34 000 t prin darea în funcțiune a instalației de la Taft. Consumul în perioada 1956—1966 a crescut cu 10,7% pe an aceasta datorîndu-se în principal utilizării sale la deshidratarea gazului natural (24% din total) și extracției cu solvenți. Se prevede în viitor o extindere a utilizării acestuia în industria poliesterilor și poliuretanilor.

★

Producția de îngrășăminte cu azot a Cehoslovaciei a crescut simțitor, și anume cu 38% față de 1964. Pe linia sporirii producției agricole, Guvernul a luat o serie de măsuri printre care cea mai importantă este creșterea producției de îngrășăminte ce va avea ca urmare reducerea completă a importului.
Producția îngrășămintelor cu azot, în mii t N, a fost următoarea:

	1964	1965
Sulfat de amoniu	33,6	34,1
Azotat de amoniu	2,9	6,1
Amoniac anhidru	9,2	6,7
Nitrocalcar	94,5	153,4
Azotat de calciu	11,1	11,1
Cianamidă de calciu	4,6	5,1
Uree	2,4	3,0
Total	158,3	219,5

★

Utilizarea ureei ca îngrășămînt a impulsionat mult fabricarea acesteia. În momentul de față industria ureei se găsește într-o etapă nouă de dezvoltare prin construirea de unități de capacitate mare, ca urmare a punerii la punct de procedee perfecționate. În prezent capacitatea mondială de producție este de 12 mil. t/an și va ajunge la 30 mil. la sfîrșitul anului 1970 prin darea în funcțiune a fabricilor în construcție și proiectate. Capacitatea fabricilor a crescut și ea de la 230—330 t/zi la 400—700 t, ca în momentul de față să ajungă la 1 000 t uree/zi. Cele mai mari fabrici de uree din lume cu capacitatea arătată sînt în funcțiune în Anglia, la Billingham, și în Coreea de Sud, la Ulsan, amîndouă folosind procedeul japonez Toyo Koatsu cu recirculare completă. De asemenea sînt în construcție fabrici similare și în alte țări, ca de exemplu Alaska, India, Italia.

★

Noi detalii au fost publicate de curînd în legătură cu dezvoltarea fabricii de acid fosforic de la Huelva. Noua fabrică, ce va produce acid fosforic tehnic pur (peste 95% H_3PO_4), are o capacitate de 7 000 t/an P_2O_5, dar urmează a fi extinsă pînă la jumătatea anului 1968, putînd prelucra întreaga cantitate de acid fosforic tehnic ce se va produce la Huelva. Instalația este prima care aplică procedeul ICI de purificare a acidului fosforic prin extracție cu solvenți modificat, și anume pornește de la acidul fosforic de cale umedă, și nu de la roca fosfatică și acid clorhidric.
De asemeni, în cadrul aceluiași complex a fost dată de curînd în funcțiune fabrica de polifosfați, cu capacitatea de 35 000 t/an și este prevăzut ca pînă la sfîrșitul anului 1968 să se realizeze o instalație de fosfați pentru hrana animalelor.

Producția și consumul mondial de azot (mii t N)

	1964—1965		1965—1966		1966—1967	
	Producție	Consum	Producție	Consum	Producție	Consum
Europa de vest	6 764	5 323	7 317	5 719	7 817	6 119
Europa de est	3 581	3 777	4 472	4 651	5 048	5 127
America de Nord	6 304	6 104	6 961	6 425	7 710	7 240
America Centrală	224	471	249	469	292	528
America de Sud	284	275	280	274	277	314
Asia	3 071	3 619	3 589	4 282	3 876	4 913
Africa	283	607	292	599	304	639
Australia	31	89	41	88	61	112
Total	20 542	20 265	23 201	22 507	25 385	24 992

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Raion Tudor Vladimirescu, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 22.22.20, bd. N. Bălcescu nr. 16, Raionul 30 Decembrie, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București, Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁRES DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAŞ

livrează:

AZOTAT DE SODIU

STAS 6030/1959
Utilizat în industria alimentară, siderurgică, textilă, sticlărie etc.

SULFAT DE SODIU TEHNIC

din recuperări
N.I. 3667/1966
Utilizat în industria hîrtiei şi celulozei şi în obţinerea sulfurei de sodiu.

ACID SULFURIC REZIDUAL

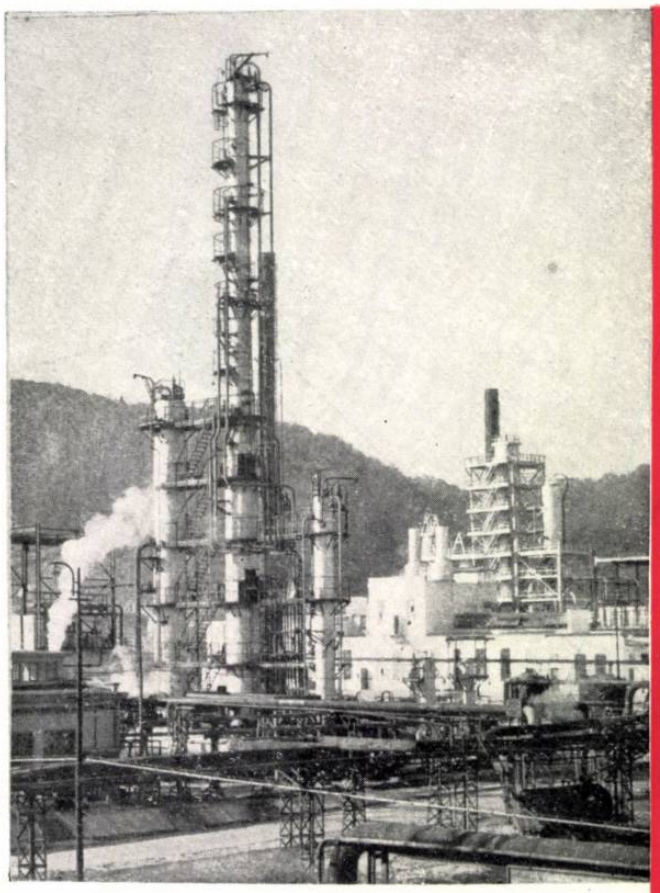
Concentraţia 68—73%
Se poate folosi la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice.

AMINOPLAST PRAF

N.I. 783/1963
Utilizat pentru presarea diferitelor obiecte de larg consum (tăvi, savoniere, farfurii etc.)

INDUSTRIALEXPORT

Bucharest-Romania



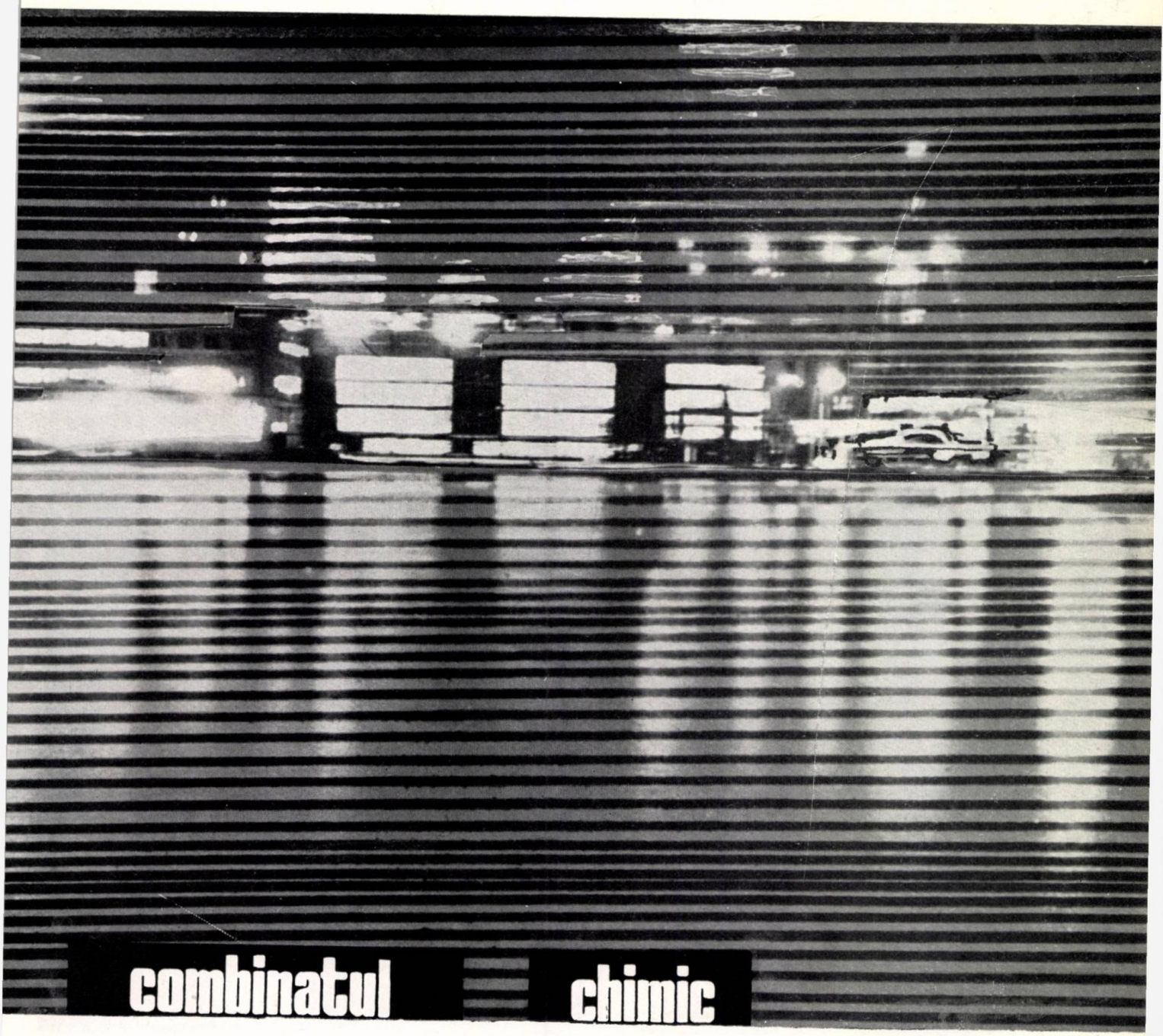
Supply :

— complete petroleum refineries for fuel, oils or both fuel and oils;
— complete refinery installations;
— equipment for refinery installations;
— designs, studies and research works in the field of petroleum refining.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the installations delivered and for the training of technical staff in similar Romanian installations.

For inquiries and additional information, please write to:

INDUSTRIALEXPORT
Bucharest—Romania
Gabriel Péri 2 ◇ Telephone 116—Telex 214
Cables: „I N D E X P O R T"



combinatul chimic

Îrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu tehnică (carbid).
Bicromat de sodiu.
Sodă caustică soluție.
Acid clorhidric.
Clorură de calciu (calcinată și hidratată).
Hipoclorit de sodiu.
Sulfat de sodiu farmaceutic.
Sulfat de sodiu anhidru.
Acid sulfuric tehnic tip D.
Sulfat de aluminiu tehnic.
Sulfoaluminat de calciu.
Policlorură de vinil tip E.
Oxid de zinc cal. I și II.

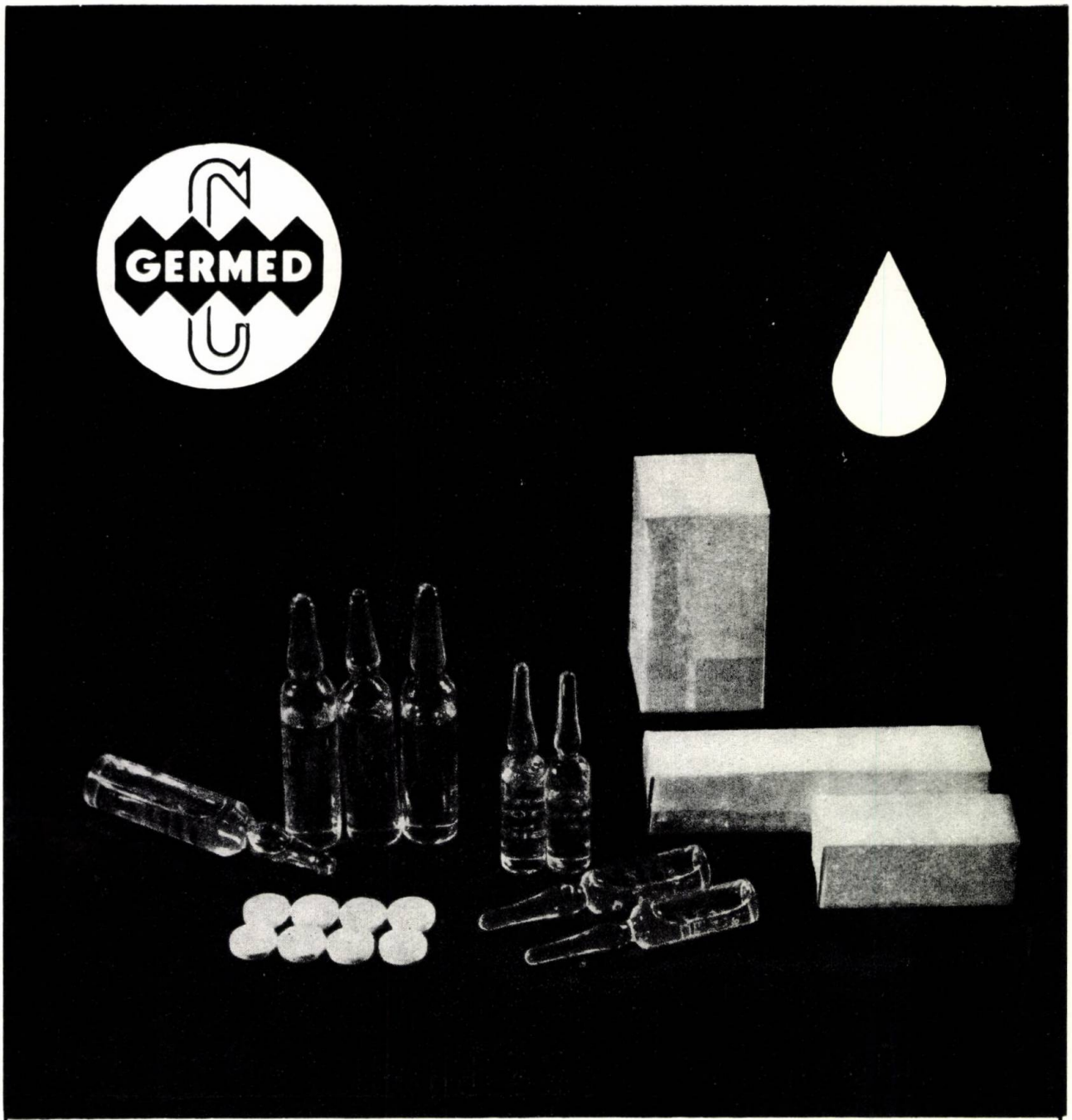
PRODUSE CERAMICE:

Plăci de faianță: albe, colorate.

Gresie ceramică antiacidă: inele Raschig, plăci pentru pardoseală gri și roșii, cărămizi antiacide, tuburi și piese de legătură.

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFOGRAF



ACTIVITATEA DE CERCETARE ÎNCUNUNATĂ DE SUCCES, ÎN VEDEREA GĂSIRII UNOR METODE ŞI PROCEDEE DIN CE ÎN CE MAI BUNE ÎN DOMENIUL TERAPIEI, CARACTERIZEAZĂ ÎNTREGUL DRUM DE DEZVOLTARE AL INDUSTRIEI FARMACEUTICE DIN R.D.G.

PREPARATELE NOASTRE SÎNT FABRICATE CU GRIJĂ ŞI DE BUNI SPECIALIŞTI ŞI SUPRAVEGHEATE CURENT ÎN LABORATOARELE DE CONTROL.

PREPARATELE NOASTRE SÎNT:

CONTROLATE DE STAT,
EXPERIMENTATE CLINIC,
SE BUCURĂ PRETUTINDENI DE ÎNCREDERE.

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT M.B.H.

MEMBRĂ ÎN UNIUNEA MĂRCILOR DEPUSE PENTRU PRODUSELE FARMACEUTICE ŞI CHIMICE. e. V

GERMED

1199 Berlin REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Tîrgul de la LEIPZIG:
pavilionul DRESDA, Etaj I.

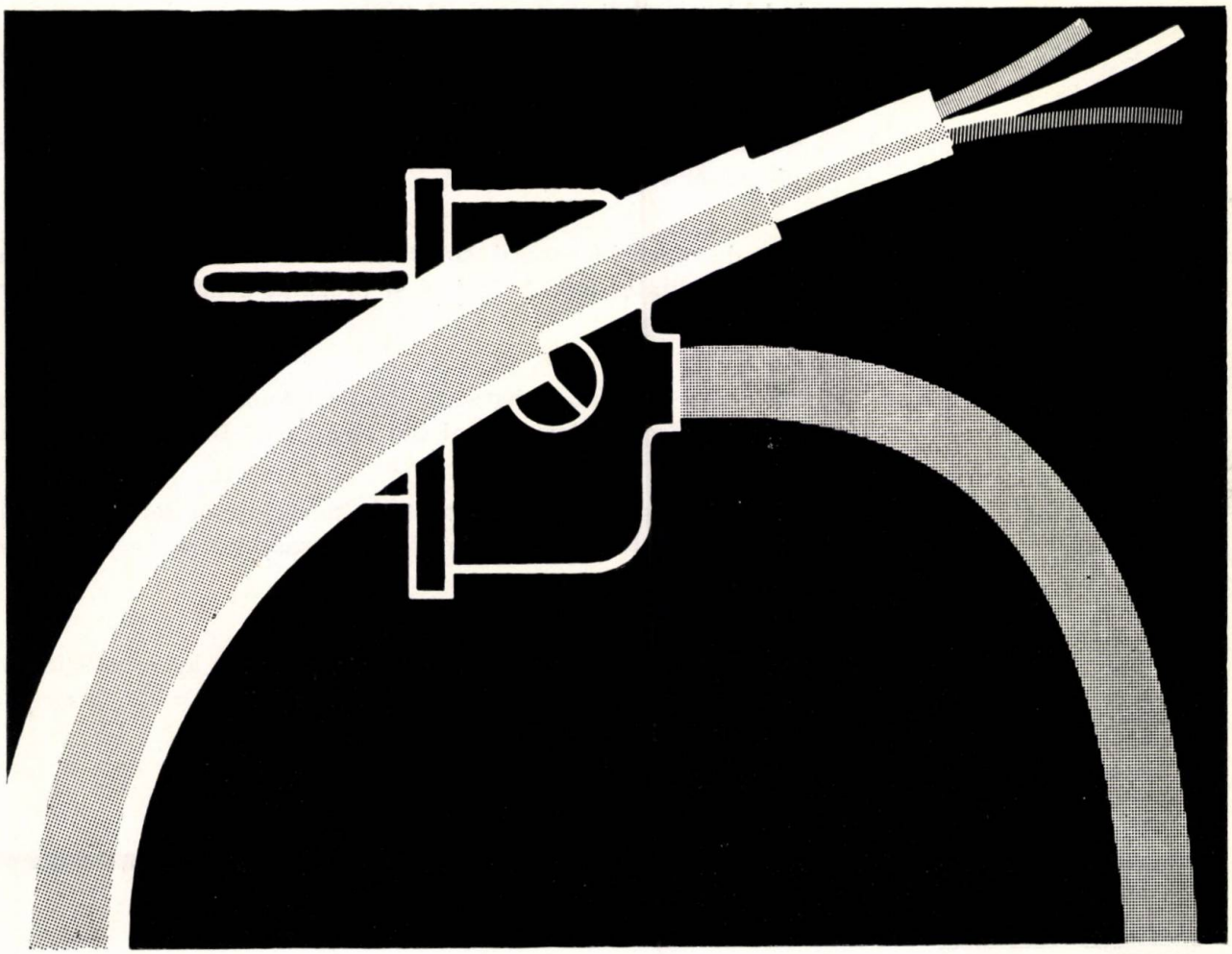
HOECHST LIVREAZĂ: Clorparafine **HOECHST**

Clorparafinele Hoechst au multiple întrebuințări:

La cerere vă trimitem cu plăcere material informativ.

Vă stăm la dispoziție pentru consultări asupra aspectelor tehnico-aplicative.

Plastifianți pentru materiale plastice în special PVC	Clorparafină fluidă 40 Clorparafină fluidă 40 nv Clorparafină fluidă 50	ca extensor
	Clorparafină fluidă 52 Clorparafină fluidă 56	ca plastifiant primar
Pentru scăderea gradului de inflamabilitate al cauciucului natural și sintetic și al materialelor plastice ca polistirol, polietilenă de înaltă presiune și rășini poliesterice.	Clorparafină fluidă 70 Clorparafină solidă 70	
Fabricarea de vopseluri greu inflamabile și rezistente la agenți chimici	Toate clorparafinele fluide Clorparafină solidă 70	Ca plastifiant Ca liant



006029-R

HOECHST

Uzinele de coloranți Hoechst AG este una din cele mai mari întreprinderi chimice din lume. În afara filialelor Kalle AG, Knapsack AG, Behringwerke AG și Uzinele chimice Albert aparțin întreprinderii Messer Griesheim GmbH, die Friederich Uhde GmbH, precum și alte participări în țară și străinătate.
Lista de export cuprinde toate domeniile chimiei moderne: coloranți pigmenți, tenside, accesorii textile, eter celulozic, produse intermediare, medicamente, produse farmaceutice, seruri, vaccinuri, materii prime pentru fabricarea lacurilor, solvenți, produse ale chimiei organice și anorganice, ceruri, produse glicolice, fibre sintetice, materiale plastice, îngrășăminte chimice, substanțe de protecție a plantelor, folii, aparate și produse pentru reproduceri, mașini,aparate și dispozitive pentru tehnica sudurii și tehnica temperaturilor scăzute, gaze industriale, proiectare și executare de instalații chimice.

FARBWERKE HOECHST AG 6230 FRANKFURT/MAIN
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

PUBLICOM

ACESTA ESTE LEIPZIG

Doriţi să ştiţi cum se va dezvolta ramura Dv. industrială într-u an, în zece ani, în o sută de ani?

Vizitaţi Leipzigul, cel mai vechi şi totodată cel mai cuprinzăt şi de frunte tîrg universal din lume; punctul de întîlnire al oa menilor de ştiinţă progresişti, al tehnicienilor şi comercianţil din răsărit şi apus.

Leipzig oferă informaţii concludente cu privire la produsele c primă calitate din 70 de ţări şi prezintă gradul de dezvoltare 60 de branşe.

Un comerţ paşnic, universal şi progres tehnic — aceasta înseamn Leipzig, tîrgul internaţional din Republica Democrată German

Vizitaţi oraşul Leipzig — centrul conferinţelor tehnico-ştiinţific al colaborării internaţionale şi al tranzacţiilor comerciale avanta joase.

Informaţii asupra călătoriei Dv. la Leipzig, precum şi legitimaţiile pentru tîr le puteţi obţine la Camera de Comerţ a Republicii Socialiste România, B-d Bălcescu nr. 22, Bucureşti.

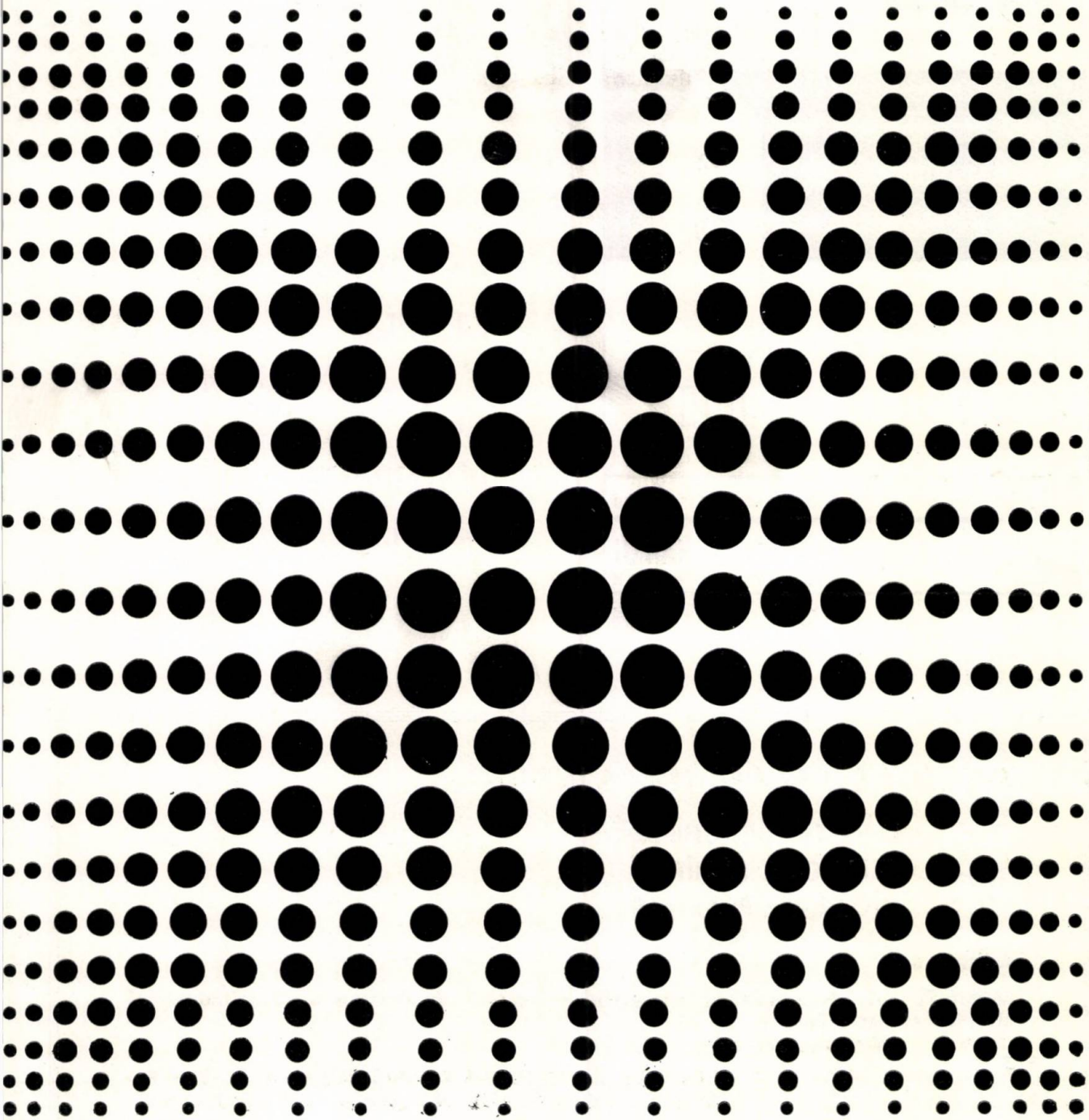
3-12 martie 1968 Articole tehnice şi bunuri de consu

1-8 septembrie 1968 Bunuri de consum

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMAN

PUBLICO

UN NOU TIP DE ADSORBANT SELECTIV
ZEOLITE SINTETICE
SITE MOLECULARE DE TIPUL NA



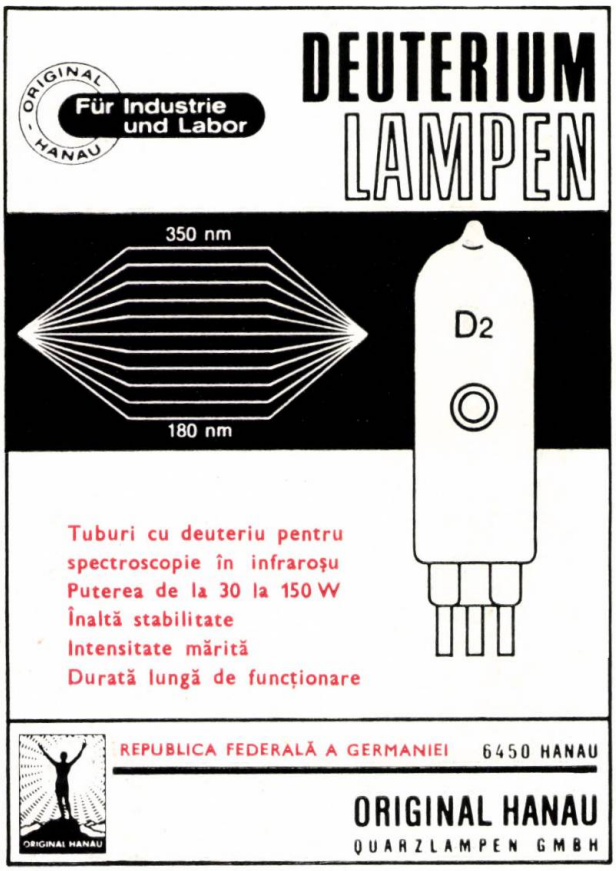
Principale utilizări :

— Purificarea mediului protector la prelucrarea produselor la cald
— Uscarea gazelor şi a lichidelor în vederea reducerii la minimum a conţinutului de apă (sub 5 p.p.m.)
— Purificarea gazelor şi a lichidelor
— Catalizatori şi purtători de catalizatori
— Agenţi de uscare în tehnica ambalajului
— Adsorbant în tehnica vidului
— Diviziunea adsorbantă a amestecurilor gazoase şi lichide
— Uscarea gazelor naturale cu concomitenta lor desulfurare
— Eliminarea umidităţii reziduale din mediul de răcire pentru frigiderele cu compresor
— Eliminarea bioxidului de carbon, a acetilenei şi a oxidului de azot din gazul natural, din aer, din gazul de cocs şi din alte gaze industriale.

AMBALAJ: 120, 60, 40, 6 kg
NALSIT 4
CALSIT 5 sub formă de bile şi rulouri
POTASIT 3
Exportator exclusiv

CHEMAPOL

Grupa chimicalelor pure
PRAGA—CEHOSLOVACIA



De asemenea mai livrăm :

- *lămpi de imersie*
- *lămpi Raman*
- *lămpi cu catozi concavi*

LA
CERERE
VĂ PUNEM LA DISPOZIŢIE
NU
PROSPECT
DETALIAT

ABONAŢI-VĂ PENTRU ANUL 1968 LA REVISTELE:

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE — Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere Sectorul publicaţiilor tehnice, str. Ion Ghica nr. 3, Bucureşti în contul de virament nr. 0136402—17, Filiala 30 Decembrie B.N.R.S.R.

Costul unui abonament anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	Lei 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (şase apariţii)

nstalații chimice și echipamente, metode și licențe pentru industria
:himică, instalații pentru prelucrarea materialelor plastice și elas-
:omerilor, echipamente complete pentru fabricile de zahăr și
nstalații continue.
Consultații. Proiectări. Livrări. Montaj.
Dări în funcțiune. Tranzacții cu clienți.

Vă așteptăm la tîrgul de primăvară de la Leipzig din 3—12 martie 1968.
În incinta pavilionului tehnic, veți găsi în hala 1 instalații chimice
și echipamente, iar în hala 17, mașini de prelucrare a materialelor
plastice și elastomerilor.
Oamenii noștri de știință, inginerii și economiștii vă pot da lămu-
riri competente în toate problemele.

chemieanlagen-export-import GmbH

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
108, BERLIN, Mauerstrasse 83/84

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique. Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION:

ROUMANIE – BUCAREST, STR. ION GHICA, 3

Abonnements par

I. I. S. C. CARTIMEX

Bucarest, Boîte postale 134—135

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITE

22, Bd. N. Bălcesco
Bucarest — Roumanie
Téléphone: 15.24.29 — 15.12.99
Adr. télégr.: PUBLICOM
Bucarest

RÉCLAME

- *Moderne*
- *Frappante*
- *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

UZINA DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE

VALEA CALUGĂREASCĂ
REGIUNEA PLOIEŞTI

PRODUSE FOSFATICE

Hexametafosfat de sodiu utilizat în industria petrolieră şi alimentară

Tripolifosfat de sodiu utilizat în industria detergenţilor

Fosfat trisodic utilizat ca deduzizant al apei la cazanele de abur

Fosfat disodic utilizat în industria detergenţilor

Fosfat monopotasic utilizat în industria farmaceutică

Fosfat de diamoniu utilizat în fabricile de chibrituri

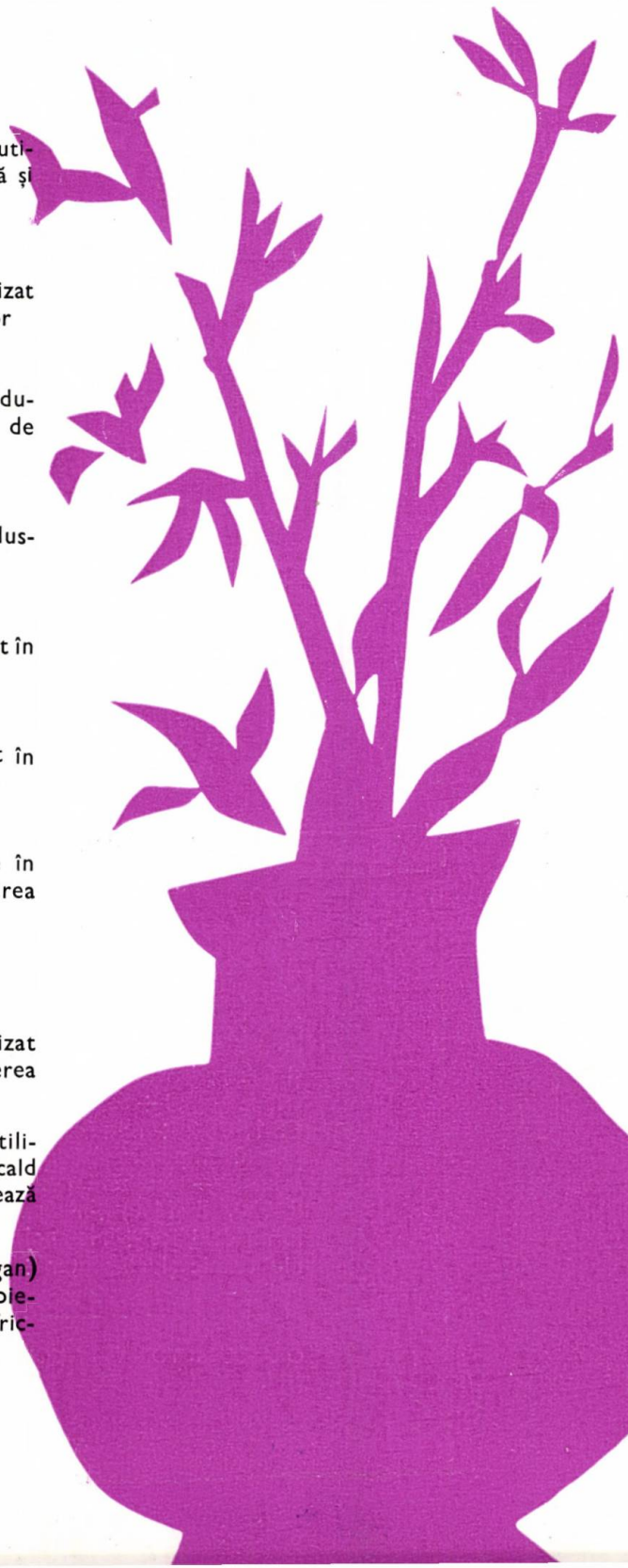
Săruri de topire utilizate în industria alimentară la topirea brînzeturilor

Săruri de fosfatare:

Tip I (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea şi tragerea ţevilor la rece

Tip II (pe bază de zinc) utilizat pentru fosfatarea la cald a pieselor metalice ce urmează a fi ulterior vopsite

Tip III (pe bază de mangan) utilizat pentru fosfatarea pieselor metalice supuse la fricţiune



PRODUSE SULFURICE

Acid sulfuric utilizat în industriile: îngrăşămintelor, petrolieră, metalurgică, textilă

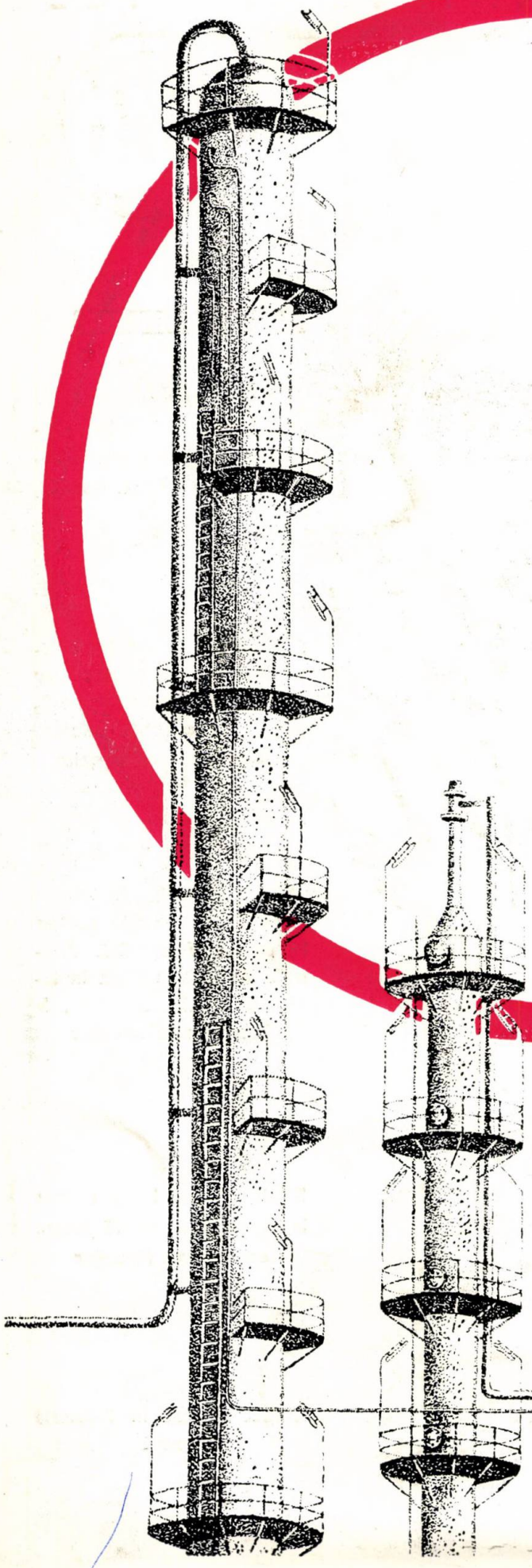
Sulfat de sodiu anhidru utilizat în industria detergenţilor şi a hîrtiei. Oleum 65% SO_3 utilizat în industria coloranţilor şi în sinteze organice

Pirosulfit de potasiu utilizat în tehnica fotografică. Pirosulfit de sodiu utilizat în industria textilă, tăbăcărie, la fabricarea coloranţilor

Bioxid de sulf lichid utilizat în industria alimentară pentru conservarea fructelor

Rodalit utilizat în industria textilă

1907 AP



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

combinatul chimic VICTORIA

Livrează

Amoniac ÷ Uree ÷ Acid azotic 98% ÷ Hidrat și sulfat
hidrazină ÷ Acid sulfuric — tehnic, fumans (oleum), —
acumulatori ÷ Sulfit de sodiu tehnic și fotografic ÷ Form
dehidă tehnică 29 și 37% ÷ Hexametilentetraamină tehni
și farmaceutică ÷ Adezivi ureoformaldehidici pentru indu
tria lemnului ÷ Schimbători de ioni — ioniți puternic acizi
CS-1, CS-2 ÷ Nitroceluloză — pigmentată pentru lacuri,
plastifiată pentru lacuri (E 620, E 500), — albită pent
celuloid — alcolizată pentru lacuri (E 510, E 620, E 73
E 950, E 1440) ÷ Ampora ÷ Rășini ureo- și melamin
formaldehidice ÷ Metanol de sinteză ÷ Carbonat de am
niu tehnic și alimentar ÷ Bicarbonat de amoniu.

ORAȘUL VICTORIA — RAIONUL FĂGĂRAȘ — REGIUNEA BRAȘ

E 1446

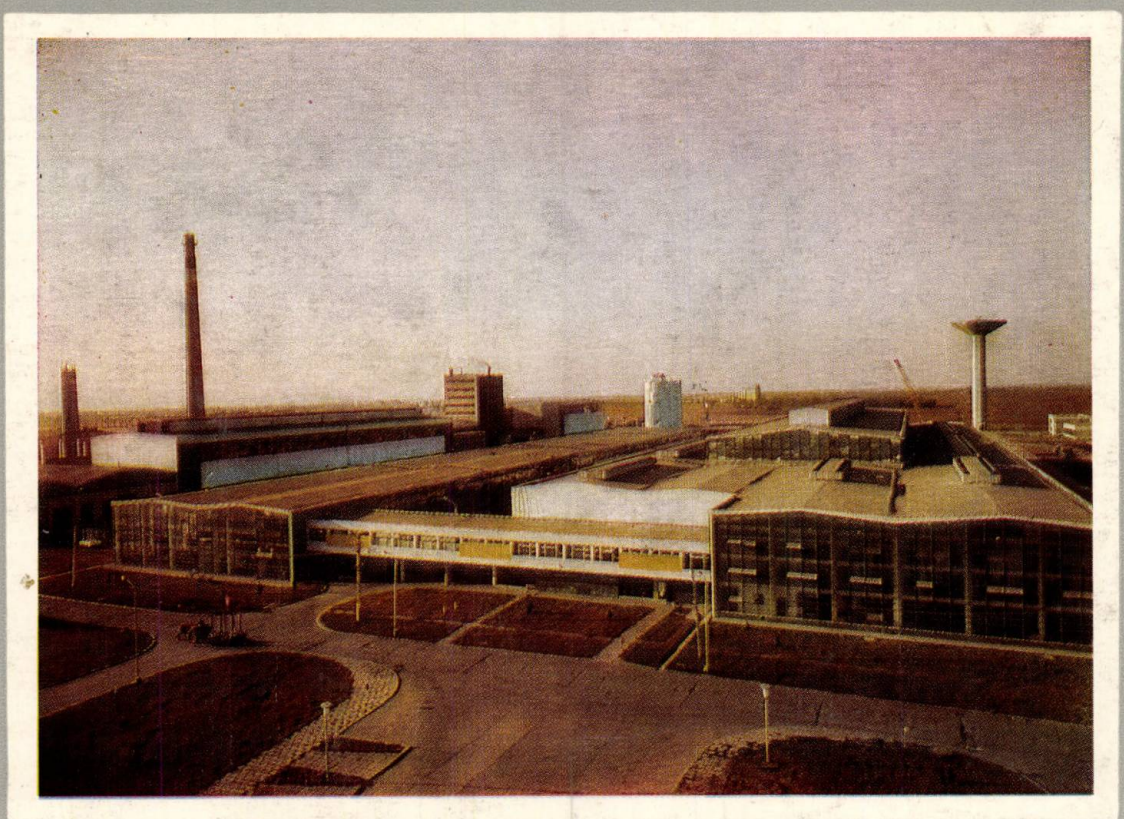
R

REVISTA DE CHIMIE

REFERÁLVA

3

MARTIE 1968
VOL. 19, Pag. 129—192
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce :

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%

Nr. 3
VOL. 19
MARTIE
1 9 6 8

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1963

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

AL. NICULA 129—132 **Unele studii de fizică pe site moleculare**

I. MOLDOVAN şi MARINELA MAN 133—139 **Acidul superfosforic, un intermediar important în industria îngrăşămintelor foarte concentrate. Partea II. Metode de fabricaţie**

M. BOGDAN şi D. GRIGORIU 140—144 **Aspecte termodinamice ale unor mărimi caracteristice procesului de extracţie în condiţii de diluţie infinită**

GABRIELA NICOLAU şi D. NISTOR 145—146 **Compuşi de incluziune ai tioureei cu vitamina A**

M. A. ZUGRĂVESCU şi P. GH. ZUGRĂVESCU 147—148 **Metodă nouă pentru determinarea N-metil-1-naftilcarbamatului. Determinarea în produse condiţionate**

I. SÎRBU şi I. ZAMFIR 149—152 **Compoziţia soluţiilor apoase de rozbengal marcat cu ^{131} iod**

M. CRUCEANU 153—156 **Sinteza hidrotermală a sitelor moleculare zeolitice**

R. RUSSU, T. FILOTTI, C. DRAGOMIRESCU şi M. BIREA 157—159 **Influenţa unor parametri ai operaţiei de granulare asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale granulelor de site moleculare**

N. MERJANOV, LIANE SCHLOSSER şi A. MASCAŞ 160—165 **Contribuţii la cunoaşterea unor tipuri de negru de fum indigen**

D. DOBRINESCU 166—171 **Coeficientul de frecare, la sedimentarea şi fluidizarea straturilor de particule sferice (relaţii de calcul şi utilzări)**

FL. IONESCU NIPAL, MARIA IFTODE, IRINA LEGUN şi VETURIA DULUŢĂ 172—173 **Determinarea fotocolorimetrică a acroleinei**

V. ARMEANU, POLIXENIA COSTINESCU şi CAMELIA GEORGETA-CĂLIN 174—177 **Determinarea spectrofotometrică microanalitică a fierului trivalent cu acizii 4-nitro-2-oxi-3-naftoic şi cu 1-brom-2-oxi-3-naftoic**

V. GALEA, N. PREDA şi L. GILĂU 178—180 **Date toxicologice comparative ale 4-DAB şi *p*-nitrozodimetilanilinei**

PROTECŢIA MUNCII

M. DUMITRESCU 180—184 **Recomandaţii privind igiena şi protecţia muncii în procedeul de sudare cu arc electric în atmosferă de argon**

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE

185

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

186—189

RECENZII

190—192

INFORMAŢII ECONOMICE

192—193

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

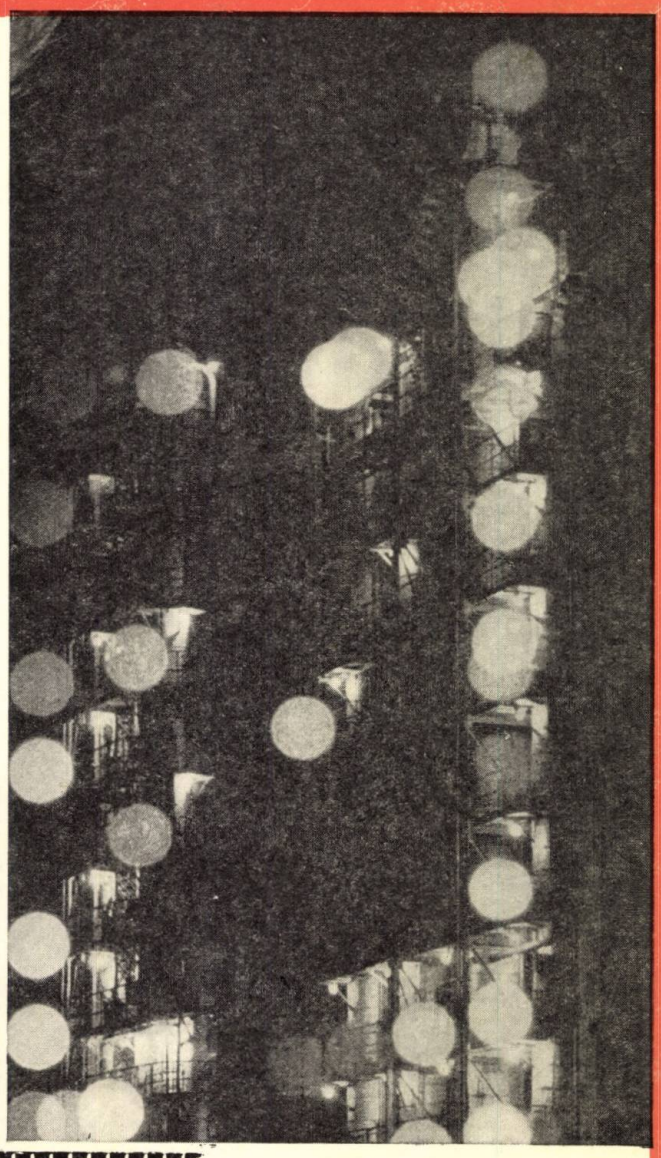
Fotografia de pe copertă reprezintă Uzina de aluminiu Slatina — vedere generală

The picture on the cover: Slatina aluminium plant — general view

Снимок на первой обложке: Алюминиевыи комбинат в. г. Слатине — Общий вид

UZINA DE PRODUSE SODICE

GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

— *calitate extra* — Na_2CO_3 — 99%;
— *calitatea superioară* — Na_2CO_3 — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH — 98,7%;
— *calitatea I* — NaOH — 97,2%

SILICAT DE SODIU:

solid: — *neutral* $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— *alcalin* $\left(\frac{1}{2}\right)$;
lichid: 38/40° Bè.

CONTENTS

AL. NICULA

Physical studies on molecular sieves 129

I. MOLDOVAN and MARINELA MAN,

The superphosphoric acid as an important intermediary in the industry of the highly concentrated fertilizers (II) Manufacturing methods 133

M. BOGDAN and D. GRIGORIU,

Some thermodynamic aspects of certain characteristic values of the extraction process under the infinite dilution conditions 140

GABRIELA NICOLAU and D. NISTOR,

Some thiourea inclusion compounds with vitamin A 145

M.A. ZUGRĂVESCU and P.GH. ZUGRĂVESCU,

A new method for the determination of *N*-methyl-1-naphtylcarbamate The determination in conditioned products..... 147

I. SÎRBU and I. ZAMFIR

The composition of the aqueous solution of Rosebengal marked with iodine 149

M. CRUCEANU

The hydrothermic synthesis of molecular zeolitic sieves..... 153

R. RUSSU, T. FILOTTI, C. DRAGOMIRESCU and M. BIREA,

The influence of some parameters of the granulation operations on the physical and mechanical characteristics of molecular sieve granules 157

N. MERJANOV, LIANE SCHLOSSER and A. MASCAS,

Contributions to the knowledge of some indigenous carbon black types 160

D. DOBRINESCU

The coefficient of friction in the sedimentation and fluidization of the beds of spherical particles (Relations of calculus and utilizations). 166

FL. IONESCU, MARIA IFTODE and VETURIA DULUȚĂ,

The photocolorimetric acrolein determination..... 172

V. A. ARMEANU, POLIXENIA COSTINESCU and CAMELIA GEORGETA CĂLIN,

The spectrophotometric microanalitic determination of the trivalent iron with the 4-nitro-2-oxi-3-naphtoic and 1-brome-2-oxi-3-naphtoic acids 174

V. GALEA, N. PREDA, and L. GILĂU

Comparative toxicological data of the 4 — DAB and P — nitrozoicmethylaniline 178

LABOUR PROTECTION 180

M. A. Zugrăvescu and P. Gh. Zugrăvescu: **A new method for the determination o N-methyl-1-naphtylcarbamate. The determination in conditioned products.**

The paper describes the way of applying a method for determining the technical product, *N*-methyl-1-naphtyl-carbamate in conditioned products.
It may be seen from the results presented for dusting powders (table I) and wettable powders (table II) that in the first case the maximum percentage deviation as compared to the initial content is 0.15%, not exceding, however, 0.25% in the second case.
If the components and their proportion in the conditioned product are not known, it is recommended to perform a chloroform extraction, followed by the analysis of the residue by means of the method suggested.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 129
D.C. 543.06:66.061.5:615.782

I. Moldovan and Marinela Man: **The superphosphoric acid as an important intermediary in the industry of the highly concentrated fertilizers. (II), Manufacturing methods**

Two manufacturing methods (by the thermic and moist ways) of the superphosphoric acid, which are the best known methods applied on industrial scale are described.
Some economic advantages associated with the utilization of the new product as well as the concentration costs per ton of P_2O_5 are pointed out.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 133
D.C. 631.855:661.634.2

M. Bogdan and D. Grigoriu: **Some thermodynamic aspects of certain characteristic values of the extraction process, under the infinite dilution conditions**

The paper presents the relations deduced by the authors for the variation of the group selectivity logarithm with temperature and the variation of the series selectivity logarithm with the number of carbon atoms in the molecule. These equations permit to calculate the thermic effects occurring in the component transfer which are to be separated from the principal to the secondary solvent.
At the same time, the constants "a" and "b" from Alders's equation are expressed and the equation of the straight line uniting the first terms from the homologous series of aromatic hydrocarbons in diagrams is established, namely log. (distribution coefficient at infinite dilution) — the number of carbon atoms in the molecules.
By means of the data obtained, it is possible to estimate the behaviour of the different selective solvents in achieving the desired separation and to calculate the partially molar mixing heats at infinite dilution, in binary systems.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 140
D.C. 66. 061.5:536.7

R. Russu, T. Filotti, C. Dragomirescu and M. Birea: **The influence of some parameters of the granulation operations on the physical and mechanical characteristics of molecular sieve granules**

The authors critically present the litterature informations concerning the granulation of molecular sieves with binder addition by moist way. The advantages of this method are pointed out and the experimental data obtained from the granulation with bentonitic-type binder of the macrocrystalline molecular sieves of the A and X type are given. The influence was also studied of the paste humidity, extension pressure and binder quantity on the mechanical resistance and the dynamic adsorption capacity.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 157
D.C. 661.183.6:66.099.2

N. Merjanov, Liane Schlosser and A. Mascaș: **Contributions to the knowledge of some indigenous carbon black types**

The results are given of an electronic microscope study, carried out with several carbon black types produced in the Socialist Republic of Romania.
The particle size and the specific surface are given as well as some considerations concerning the porosity and secondary structure of the studied carbon black types.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 160
D.C. 661.666.4.(498)

СОДЕРЖАНИЕ

АЛ. НИКУЛА,

Ряд физических изучении по молекулярным сеткам 129

Ю. МОЛДОВАН и МАРИНЕЛА МАН,

Суперфосфатная кислота — важный посредник промышленности концентрированных удобрений 133

М. БОГДАН и Д. ГРИГОРИУ,

Термодинамические аспекты ряда характерных величин для процесса экстрагирования в условиях безпредельного разбавления.... 140

ГАБРИЕЛА НИКОЛАУ и Д. НИСТОР,

Инклюзионные и тиоуреидные составные с витамином А.... 145

М. А. ЗУГРЭВЕСКУ
и П. Г. ЗУГРЭВЕСКУ,

Новый метод по определению *N*-метил-1-нафтилкарбамата у кондиционированных продуктов... 147

И. СЫРБУ и И. ЗАМФИР,

Состав водных растворов из розбенгала маркированного 131 иод 149

М. КРУЧАНУ,

Гидротепловой синтез молекулярных цеолитовых сеток 153

Р. РУССУ, Т. ФИЛОТТИ,
К. ДРАГОМИРЕСКУ и М. БИРЯ,

Воздействие ряда параметров операций по гранулированию на физико-механическую характеристику гранул молекулярных сеток 167

Н. МЕРЖАНОВ, ЛИАН ШЛОССЕР
и А. МАСКАШ,

К вопросу изучения ряда местных типов сажи 160

Д. ДОБРИНЕСКУ,

Коэффициент трения при осаждении и флюидизации слоев из круглых частиц (расчетные и утилизарные отношения) 166

ФЛ. ИОНЕСКУ, МАРИЯ ИФТОДЕ,
ВЕТУРИЯ ДУЛУЦЭ,

Определение фотоколориметрического акролеина 172

В. А. АРМЯНУ, ПОЛИКСЕНИЯ
КОСТИНЕСКУ и КАМЕЛИЯ
ДЖОРДЖЕТА КЭЛИН,

Микроспектрофотометрическое определение тривалентного железа кислотами 4-интро-2-окси-3-нафталовой и 1-бром-2-окси-3-нафтеионовой..... 174

В. ГАЛЯ, Н. ПРЕДА и
Л. ДЖИЛЭУ

Токсикологические сравнительные данные по 4-DAB и P-Нитрозоиметиланилину 178

М. А. Зугрэвеску и П. Г. Зугрэвеску: **Новый метод по определению *N*-метил-1-нафтилкарбамата у кондиционированных продуктов**

В работе описываются условия применения метода по определению технического продукта *N*-метил-1-нафтилкарбамата для кондиционированных продуктов.
Результаты выявленные на порошках для распыления (таблица 1) и смачиваемых порошках (таблица 2) указывают в первом случае, максимальное процентное отклонение по сравнению с исходным содержанием в ± 0,15%, а во втором случае оно не превышает 0,25%.
В случае когда компоненты и их пропорция в кондиционированном продукте неизвестны, рекомендуется экстрагирование хлороформом, затем анализ осадка согласно предполагаемого метода.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 129
Д. К. 543.06:66.061.5:615.782

Молдован Ю., Ман М.: **Суперфосфатная кислота, важный посредник в промышленности очень концентрированных удобрений. Часть II. Методы производства**

Приводятся два метода — термический и влажный способы производства суперфосфатной кислоты т.е. самые известные способы, применяемые в промышленном масштабе. Указываются также ряд экономических преимуществ, которые представляют применение нового продукта и стоимость концентрации на тонну P_2O_5.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 133
Д. К. 631.855.661.634.2

Богдан М., Григориу Д.: **Термодинамические аспекты ряда характерных величин для процесса экстрагирования в условиях беспредельного разбавления**

В работе даются отношения выведенные авторами по изменению логарифма групповой селективности с температурой и изменением логарифма серийной селективности по сравнению с числом атомов углерода в молекуле. Эти уравнения позволяют исчислить тепловые эффекты, которые появляются при переходе компонентов во время отделения из основного растворителя в побочный.
Одновременно выражают в термодинамических величинах константы «а» и «в» из уравнения Алдерса и выводят уравнение прямой, которая соединяет первые числа из равнозначащих серий ароматических углеводородов в диаграмме: лог. (коэффициент распределения беспредельного разбавления) — число атомов углерода в молекуле.
При помощи полученных данных можно определить поведение различных селективных растворителей при проведении желаемого отделения и можно высчитать частично молярные теплоты смеси при беспредельном разбавлении в бинарных системах.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 140
Д. К. 661.666.4(498)

Русу Р., Филотти Тр., Драгомиреску К., Биря М.: **Воздействие ряда параметров операции по гранулированию на физико-механическую характеристику гранул молекулярных сеток**

В работе излагаются критически литературные информации в отношении гранулирования молекулярных сеток с добавкой связывающего вещества влажным путем. Указываются преимущества этого метода и излагаются опытные данные полученные при гранулировании типа А и Х. Изучали также и воздействие влажности массы, экструзионного давления и количества связывающего вещества на механическую устойчивость и на динамичность адсорбции.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 157
Д. К. 661.183.6:66.099.2

Мержанов Н., Шлоссер Л. и Маскаш А.: **К вопросу изучения ряда местных типов сажи**

Излагаются результаты изучения под электронным микроскопом типов саж производимых в Социалистической Республике Румыния. Даются величины диаметра частиц, удельной поверхности, а также и ряд соображений относительно пористости и побочной структуры изучаемых типов саж.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 160
Д. К. 66.061.5:536.7

INHALT

AL. NICULA

Einige physikalische Studien auf Molekularsieben 129

I. MOLDOVAN und MARINELA MAN,

Superphosphorsäure, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung hochkonzentrierter Kunstdüngemittel II. Teil. Herstellungsverfahren..... 133

M. BOGDAN und D. GRIGORIU,

Thermodynamische Aspekte einiger charakteristischen Grössen des Extraktionsprozesses unter den Bedingungen einer unendlichen Verdünnung 140

GABRIELA NICOLAU und D. NISTOR,

Einschlussverbindungen des Thioharnstoffs mit A-Vitamin 145

M. A. ZUGRĂVESCU und P. GH. ZUGRĂVESCU,

Neues Verfahren zur Bestimmung des *N*-Methly-1-Naphtylkarbamats. Bestimmung in konditionierten Erzeugnissen 147

I. SÎRBU und I. ZAMFIR,

Zusammensetzung der wässrigen, mit Jod-131 markierten Bengalrosalösungen 149

M. CRUCEANU,

Die hydrothermische Synthese der zeolitischen Molekularsieben 153

R. RUSSU, T. FILOTTI, C. DRAGOMIRESCU und M. BIREA,

Einfluss einiger Parameter der Körnungsoperation auf die physikalisch-mechanischen Kennzeichen der Molekularsiebkörner 157

N. MERJANOV LIANE SCHLOSSER und A. MASCAŞ,

Beiträge zur Kenntnis einiger Russarten rumänischer Herkunft 160

D. DOBRINESCU

Der Reibungskoeffizient bei der Sedimentation und Fluidisation der Schicht mit kugelförmigen Teilchen (Berechnungsrelationen und Anwendung) .. 166

FL. IONESCU, MARIA IFTODE und VETURIA DULUŢĂ,

Photokolorometrische Bestimmung des Aktoleins 172

V. A. ARMEANU, POLIXENIA COSTINESCU und CAMELIA GEORGETA CĂLIN,

Spektrophotometrische mikroanalytische Bestimmung des dreiwertigen Eisens mit 4-In Intri-2-Oxy-3-Naphtensäure und 1-Brom-2-Oxy-3-Naphtensäure 174

V. GALEA, N. PREDA und L. GILĂU

Vergleichende toxikologische Daten der 4-DAB und P-Nitrozoimethylaniline 178

ARBEITSSCHUTZ 180

M. A. Zugrăvescu und P. Gh. Zugrăvescu: **Neues Verfahren zur Bestimmung des N-Methyl-1-Naphtylkarbamats. Bestimmung in konditionierten Erzeugnissen**

Die Verfasser beschreiben die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens zur Bestimmung des technischen Erzeugnisses *N*-Methyl-1-Naphtylkarbamats in konditionierten Erzeugnissen.
Die auf Streupulver (Tabelle I.) und Befeuchtungspulver (Tabelle II.) dargelegten Ergebnisse weisen im ersten Fall eine höchste prozentuelle Abweichung gegenüber dem ursprünglichen Gehalt von ± 0,15% und im zweiten Fall von höchstens 0,25% auf.
Sind die Bestandteile und ihr Verhältnis im konditioniertem Erzeugnis nicht bekannt, ist zunächst eine Extrahierung mit Chloroform vorzunehmen, wonach der Extraktionsrückstand gemäss des vorgeschlagenen Verfahrens analysiert werden kann.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 3, p. 129
D.K. 543.06:66.061.5:615.782

I. Moldovan und Marinela Man: **Superphosphorsäure, ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung hochkonzentrierter Kunstdüngemittel. II. Teil. Herstellungsverfahren**

Es werden die beiden Herstellungsverfahren (Warm- und Nassverfahren) der Superphosphorsäure, bzw. die bekanntesten im industriellem Masstab anwendbaren Verfahren dargelegt.
Ferner werden einige wirtschaftlichen Vorteile der Verwendung des neuen Erzeugnisses hervorgehoben und die Gestehnungskosten per Tonne P_2P_6 angeführt.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 3, p. 133
D.K. 631.855:661.634.2

M. Bogdan, und D. Grigoriu,: **Thermodynamische Aspekte einiger charkteristischen Grössen des Extraktionsprozesses unter den Bedingungen einer unendlichen Verdünnung**

Im vorliegenden Aufsatz werden die von den Verfassern abgeleiteten Relationen für die Variation des Logarithmus der Gruppenselektivität mit der Temperatur und die Variation des Logarithmus der Serienselektivität mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül dargelegt. Diese Gleichungen gestatten die Berechnung der thermischen Effekte, die bei der Ubertragung der zu trennenen Bestandteile aus dem primären in das sekundeäre Lösungsmittel eintreten.
Gleichzeitig werden in thermodynamischen Grössen die Konstanten „a" und „b" aus der Alders-Gleichung ausgedrückt und die Gleichung der Geraden abgeleitet, die die ersten Glieder der homologen aromatischen Kohlenwasserstoffserien im Diagramm verbindet: log. (Verteilungskoeffizient bei unendlicher Lösung) – Zahl der Kohlenwasserstoffatome im Molekül.
Mit Hilfe der erzielten Daten kann das Verhalten der verschiedenen selektiven Lösungsmittel bei der Durchführung einer gewünschten Trennung eingeschätzt und die partial molare Vermischungstemperaturen bei einer unedlichen Lösung in binären Systemen berechnet werden.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 3, p. 140
D.K. 66.061.5:536.7

R. Rusu, T. Filotti, C., Dragomirescu und M. Birea: **Einfluss einiger Parameter der Körnungsoperation auf die physikalisch-mechanischen Kennzeichen der Molekularsiebkörner**

Die Verfasser analysieren in kritischer Weise die Daten der Fachliteratur in bezug auf die Granulierung der Molekularsiebe mit Bindemittelzusatz im Nassverfahren. Es werden die Vorteile dieses Verfahrens hervorgehoben und die Versuchsdaten einer Granulierung mit Bentonit-Bindemitteln der mikrokistallinen Molekuarsiebe vom Typ A und X dargelegt. Gleichzeitig wurde auch der Einfluss des Feuchtigkeitsgrads der Paste, des Pressdrucks und der Bindemittelmenge auf die mechanische Festigkeit und die dynamische Adsorbtionsfähigkeit untersucht.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 3, p. 157
D.K. 661.183.6:66.099.2

N. Merjanov, Liane Schlosser und A. Mascaş: **Beiträge zur Kenntnis einiger Russarten rumänischer Herkunft**

Es werden die Ergebnisse einer Untersuchung dargelegt, die mit Hilfe des elektronischen Mikroskops an verschiedenen in der Sozialistischen Republik Rumänien erzeugten Russarten vorgenommen wurde. Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf die Ambessung der Partikel, die spezifische Oberfläche, die Porosität und das Nebengefüge der betreffenden Russarten.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 3, p. 160
D.K. 661. 666.4(498)

SOMMAIRE

AL. NICULA

Etudes de physique sur tamis moléculaires 129

I. MOLDOVAN et MARINELA MAN,

L'acide superphosphorique, un intermédiaire important dans l'industrie des engrais très concentrés (II) Methodes de fabrication 133

M. BOGDAN et D. GRIGORIU,

Aspects thermodynamiques de certaines valeurs caractéristiques du processus d'extraction dans les conditions de dilution infinie 140

GABRIELA NICOLAU et D. NISTOR,

Composés d'inclusion de la thiourée avec la vitamine A 145

M. A. ZUGRĂVESCU et P. GH. ZUGRĂVESCU,

Une méthode nouvelle pour la détermination du *N*-méthyl-1-naphtylcarbamate. La détermination dans les produits conditionnés 147

I. SÎRBU et I. ZAMFIR,

Le composition des solutions aqueuses de Rosebengale marqué à l'iode 149

M. CRUCEANU

La synthèse hydrothermique des tamis moléculaires zéolitiques 153

R. RUSSU, T. FILOTTI, C. DRAGOMIRESCU et M. BIREA,

L'influence de certains paramètres de l'opération de granulation sur les caractéristiques physico-mécaniques des granules des tamis moléculaires..... 157

N. MERJANOV, LIANE SCHLOSSER et A. MASCAŞ,

Contributions à la connaissance de certains types de noir de fumée indigéne.. 160

D. DOBRINESCU

Le coefficient de frottement au cours de la sédimentation et de la fluidisation des couches de particules sphérique (Relations de calcul et utilisations). 166

FL. IONESCU, MARIA IFTODE et VETURIA DULUŢĂ,

La détermination photocolorimétrique de l'acroléine 172

V. A. ARMEANU, POLIXENIA COSTINESCU et CAMELIA-GEORGETA CĂLIN,

La détermination spectrophotométrique microanalitique du fer trivalent avec les acides 4-nitro-2-oxi-3-naphtoïque et 1-brome-2-oxi-3-naphtoïque 174

V. GALEA, N. PREDA et V. GILĂU

Données toxicologiques comparatives du 4-DAB et p-nitrozoimethilaniline

PROTECTION DU TRAVAIL 180

M. A. Zugrăvescu et P. Gh. Zugrăvescu: **Une méthode nouvelle pour la détermination du N-méthyl-1-naphtylcarbamate. La détermination dans les produits conditionnés**

Les auteurs exposent les conditions d'application de la méthode pour la détermination d'un produit technique, l'N méthyl-1-naphtylcarbamate aux produits conditionnés. Les résultats présentés, concernant les poudres à pulvériser (tableau I) et les poudres humectables (tableau II) indiquent dans le premier cas une déviation maximum de $\pm$ 0,15% par rapport au taux initial et dans le second, une déviation ne dépassant pas 0,25%.
Si les composants et leur proportion dans le produit conditionné sont inconnus, il est recommandable de les extraire au chloroforme et d'analyser ensuite le résidu selon la méthode proposée.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 129
C.D. 543.06:66.061.5:615.782

I. Moldovan et Marinela Man: **L'acide superphosphorique, un intermédiaire important dans l'industrie des engrais très concentrés. (II). Méthodes de fabrication**

On présente les deux méthodes de production de l'acide superphosphorique, à savoir la méthode thermique et celle utilisant la voie humide, ainsi que les procédés les plus connus appliqués à l'échelle industrielle. On expose aussi certains avantages économiques qu'offrent l'emploi du nouveau procédé de même que les prix de concentration par tonne de P_2O_5.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 133
C.D. 631.855: 661.634.2

M. Bogdan, et D. Grigoriu: **Aspects thermodynamiques de certains valeurs caractéristiques du processus d'extraction dans les conditions de dilution infinie**

L'article présente les relations déduites par les auteurs pour la variation du logarithme de la sélectivité de série avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule. Ces équations permettent le calcul des effets thermiques intervenant lors du transfert des composants à séparer, du dissolvant principal dans le dissolvant secondaire.
En même temps, sont exprimées en valeurs thermodynamiques les constantes « a » et « b » de l'équation d'Alders et on déduit l'équation de la droite unissant les premiers termes des séries homologues d'hydrocarbures aromatiques dans le diagramme: log. (coefficient de distribution en dilution infinie) — nombre des atomes de carbone dans les molécules.
A l'aide des données obtenues il est possible d'apprécier le comportement des différents dissolvants sélectifs dans la réalisation de la séparation désirée et de calculer les chaleurs partiellement moléculaires de mélange en dilution infinie, en systèmes binaires.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 140
C.D. 66.061.5:536.7

R. Russu, T. Filotti, C. Dragomirescu, M. Birea: **L'influence de certains paramètres de l'opération de granulation sur les caractéristiques physico-mecaniques des granules des tamis moléculaires**

L'article fait un exposé critique des données fournies par la littérature au sujet de la granulation des tamis moléculaires avec addition de liant par voie humide. On indique les avantages de la méthode et on expose les données expérimentales obtenues au cours de la granulation au liant du type bentonitique des tamis moléculaires microcristallins du type A et X.
On a étudié aussi l'influence de l'humidité de la pâte, de la pression d'extrusion et de la quantité de liant sur la résistance mécanique et la capacité dynamique d'adsorption.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 157
C.D. 661.183.6:66.099.2

N. Merjanov, Liane Schlosser et A. Mascaş: **Contributions à la connaisance de certains types de noir de fumée indigéne**

L'article présente les résultats d'une étude de certains types de noir de fumée produits dans la République Socialiste de Roumanie. On indique les valeurs du diamètre des particules et de la surface spécifique, et en même temps, quelques considérations sur la porosité et la structure secondaire des types de noir de fumée analysés.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 3, p. 160
C.D. 661.666.4(498)

Al. Nicula

UNELE STUDII DE FIZICĂ PE SITE MOLECULARE

Prin proprietățile lor remarcabile legate de capacitatea de separare a amestecurilor moleculare, zeoliții stau din ce în ce mai mult în atenția cercetătorilor. Zeoliții sintetici oferă un material ideal pentru diferite studii de fizică. Printre acestea, amintim cele legate de determinarea structurii interne, a proprietăților electrice și a proprietăților magnetice. Aceste studii sînt puse apoi în legătură cu moleculele de apă absorbite în interiorul zeoliților.

În articol vor fi tratate cîteva aspecte legate de proprietățile electrice și magnetice ale zeoliților sintetici de tip A, X și Y. Vor fi arătate, în special, rezultatele obținute în studiile de rezonanță magnetică (electronică și nucleară).

Structura cristalină a zeoliților

Zeoliții sînt compuși din tetraedre de SiO_4 și AlO_4 care sînt aranjate în spațiu astfel încît să formeze o rețea cu canale prin care pot migra cu ușurință molecule și ioni de diferite dimensiuni. În funcție de tipul zeolitului, tetraedrul de bază formează diferite tipuri de poliedre, ca, de exemplu cuburi, prisme hexagonale sau octaedre trunchiate. Aceste poliedre pot fi aranjate astfel încît să dea naștere la specii diferite de zeoliți cu pori și canale de configurații bine determinate. Unele specii de zeoliți se găsesc în natură, iar altele pot fi preparate sintetic.

Poliedrele unitare pentru zeoliții de tip A, pe de o parte, și pentru zeoliții de tip X și Y, pe de altă parte, sînt arătate în figura 1.

Zeolitul de tip A, de simetrie cubică, este format din două sisteme de canale. Canalele largi și deschise sînt formate din opt laturi (cu opt atomi de oxigen), cu un diametru efectiv de 4,2 Å. Al doilea sistem de canale (înguste) are șase laturi și diametrul efectiv de 2 Å (fig. 1, *a*). Zeoliții de tip X și Y au de asemenea un sistem de canale înguste formate din șase laturi. Structura acestor zeoliți posedă totuși un sistem de canale mult mai larg cu diametrul efectiv 8—9 Å și cu 12 laturi. Zeoliții de tip X și Y se deosebesc mai mult numai din cauza raportului diferit de Al/Si conținut în celula unitară. Compoziția celulelor unitare, tipul de simetrie și caracteristicile sistemelor de canale ale zeoliților tratați în lucrare sînt trecute în tabela 1, [1, 2, 3].

Deoarece nu se pot obține monocristale suficient de mari, (pentru zeoliții de tipul A, X și Y), în majoritatea studiilor se folosește pudră policristalină, formată din cristalite de dimensiuni mici, care au simetria celulei unitare. Cu ajutorul microscopului electronic s-au fotografiat microcristalitele zeoliților de tip A, X și Y (fig. 2).

Din figura 2 se vede că monocristalitele zeoliților de tip A și X au dimensiuni mai mari. Această stabilitate la dimensiuni mai mari, este probabil determinată de raportul Al/Si, care pentru zeoliții de tip A și X este aproape de unitate, iar pentru zeolitul Y este mult mai mic.

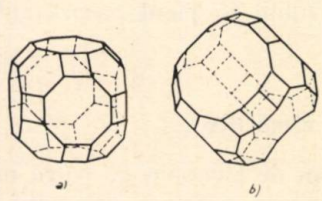


Fig. 1. Poliedrele unitare pentru zeoliții tip A și pentru zeoliții tip X și Y.

Tabela 1

Tipul zeolitului	Celula unitară	Simetria cristalină	Tipul de inel canal larg	Diametrul canalului larg	Diametrul cavității
NaA	$Na_{12}\,[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]$	cubic	8	4,3	11,4
NaX	$Na_{88}\,[(AlO_2)_{88}(SiO_2)_{104}]$	cubic	12	8—9	11,8
NaY	$Na_{56}\,[(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{139}]$	cubic	12	8—9	11,8

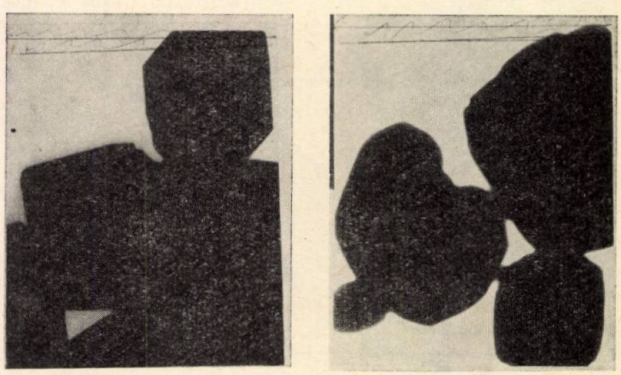


Fig. 2 *a*, 2 *b*. Microcristaliții zeoliților de tip A, X și Y.

Fig. 2 *c*. Microcristaliții zeoliților tip A, X și Y.

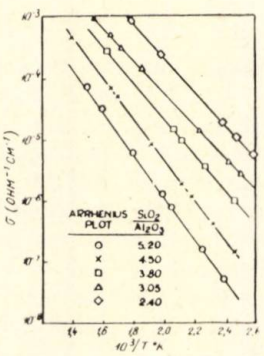


Fig. 3. Reprezentarea grafică a conductibilității specifice în funcție de temperatură pentru seria corespunzătoare zeolitului Y.

Din cauza structurii poroase, zeoliții au proprietatea de a absoarbe și desoarbe molecule de apă în funcție de temperatură. Acest fenomen s-a urmărit cu ajutorul derivatografului P P E, trasîndu-se curba termodiferențială și termogravimetrică. Din aceste curbe reiese că moleculele de apă sînt eliminate complet din interiorul zeolitului la o temperatură de aproximativ 400°C. Curba termodiferențială mai arată două picuri: unul situat la 900°C, iar celălalt la 1 100°C, care indică existența la aceste temperaturi a unor reacții cu degajare de căldură. Aceste reacții sînt puse pe seama unei reangajări structurale a tetraedrilor SiO_4 și AlO_4 în rețeaua zeoliților. Probabil, la aceste temperaturi, zeoliții își pierd proprietățile de site moleculare.

Proprietățile electrice și magnetice

Deoarece fiecare atom de aluminiu de patru ori coordinat posedă o unitate negativă de sarcină, cristalul trebuie să conțină un număr suficient de cationi pentru a-i asigura neutralitatea. Din cauza naturii poroase a cristalului, acești cationi pot fi ușor schimbați cu o altă specie de cationi, cu condiția îndeplinirii anumitor cerințe legate de dimensiunile și sarcinile cationilor. Mobilitatea mare a cationilor duce, de obicei, pentru cristale ionice, la o conductibilitate electrică mare.

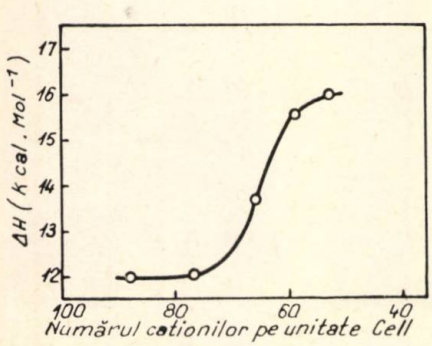


Fig. 4. Variația lui ΔH în funcție de densitatea de cation.

Freeman și Stamires [2] au studiat conductibilitatea electrică a zeoliților sintetici de tip A, X și Y. Ei au determinat mobilitatea, energia de activare și distribuția purtătorilor de sarcină în funcție de tipul de cationi și de natura rețelei anionice a zeolitului. Deoarece raportul molar al siliciului la aluminiu poate varia uniform, între 2,1 și 3,0 pentru zeoliții de tip X și între 3,0 și 5,2 pentru zeoliții Y, s-a reprezentat grafic conductibilitatea specifică în funcție de temperatură pentru seria corespunzătoare zeolitului Y (fig. 3).

Schimbînd raportul Si/Al, se obține o variație a densității de cationi din unitatea de volum. Din grafic se vede influența numărului de cationi asupra conductibilității electrice. Evident, de aici se trage concluzia majoră că în cazul zeoliților conductibilitatea electrică este o conductibilitate ionică. De fapt, acest lucru se vede și din variația pronunțată a energiei de activare (ΔH) în funcție de densitatea de cationi. Din această variație (fig. 4) rezultă că pînă la urmă există două tipuri de locuri cationice prezente în structura zeolitului.

Astfel, pe măsură ce cationii cei mai mobili se elimină, ΔH se schimbă luînd valori mari, caracteristice tipurilor de cationi mai puternic legați.

Toate rezultatele expuse se referă la substanța deshidratată. Conductibilitatea electrică se schimbă pronunțat în urma absorbției de către zeolit a moleculelor de apă sau a altor molecule polare. Absorbția apei la temperatura camerei duce la o creștere a conductibilității și la o continuă descreștere a energiei de activare ΔH. Cînd hidratarea este completă, ΔH descrește pînă la o valoare egală cu cea pentru soluțiile apoase.

Conductibilitatea totală a unui zeolit care are două tipuri de cationi este dată de următoarea relație:

$$\sigma_T = n_1\left(\frac{q^2\lambda^2}{h}\right)\exp\left(-\Delta G_1/RT\right) + n_2\left(\frac{q^2\lambda^2}{h}\right)\exp\left(-\Delta G_2/RT\right)$$

În această expresie, n_1 și ΔG_1 sînt numărul, respectiv variația energiei libere a cationilor de tipul I, n_2 și ΔG_2 pentru cationul de tipul II, iar λ este distanța dintre locurile cationice.

Un efect important asupra conductibilității electrice îl are tipul de canal prin care migrează ionii. Pe măsură ce dimensiunile canalelor din zeolit se apropie de dimensiunile cationilor, mișcarea acestora este împiedicată și, prin urmare, conductibilitatea scade mult.

Zeoliții studiați, care au celulele elementare redate în tabela 1, sînt diamagnetici. Chiar dacă s-ar introduce în interiorul zeoliților ioni paramagnetici, atunci paramagnetismul static ar fi extrem de slab. Determinarea susceptibilității magnetice statice devine dificilă din cauza competiției dintre diamagnetismul

dat de apa din cavitățile zeolitului și paramagnetismul ionilor introduși.

Studiul zeoliților prin rezonanță electronică de spin

Proprietățile structurale ale zeoliților i-au făcut foarte avantajoși pentru studiul de rezonanță electronică de spin (RES). Zeoliții studiați sînt constituiți din ioni diamagnetici (Al, Si, și Na), prezintă un înalt grad de puritate, și au proprietatea de a putea absorbi în cavitățile lor o diversitate mare de cationi. Deoarece ionul Na^+ satisface o legătură din complexul AlO_4 (Al fiind trivalent), el este relativ slab legat de acest complex și poate fi ușor schimbat cu alți cationi.

Datorită acestor proprietăți, în cavitățile zeoliților se pot introduce cu ușurință ioni paramagnetici în concentrații dorite. Introducerea ionilor paramagnetici se face cu ajutorul tehnicii bine cunoscute a schimbului ionic. Ionul paramagnetic schimbă unul sau mai mulți ioni de natriu, în funcție de valența pe care o are acesta.

Introducerea ionilor paramagnetici în zeoliți comportă din punct de vedere RES două aspecte calitativ deosebite. În primul rînd, atunci cînd zeoliții sînt complet hidratați, ionul paramagnetic nu ocupă locul cationic, ci se află într-o situație similară cu cea din cazul soluțiilor apoase. În acest caz, spectrele RES prezintă un aspect caracteristic. Fenomenul general care guvernează interacțiunile din complexul lichid este mișcarea dinamică haotică, care creează cîmpuri de interacțiune aleatorii (dependente de timp). Pe măsură ce substanța se deshidratează, apare predominantă interacțiunea cu cîmpul electric static dat de rețeaua zeolitului. În această situație, ionul paramagnetic se deplasează spre locurile cationice, ocupînd în final poziții pe pereții cavităților, în locul ionilor de natriu.

În general, ionul paramagnetic introdus în rețeaua cristalină a zeolitului suferă anumite interacțiuni. Interacțiunile existente din i nul paramagnetic împreună cu cele dintre ionul p i amagnetic și cîmpul cristalin înconjurător, precum și interacțiunea dintre ionul paramagnetic și cîmpul magnetic exterior se scriu sub forma unui hamiltonian de forma [4]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{coulomb} + \mathcal{H}_{crist} + \mathcal{H}_{spin\text{-}orbită} + \mathcal{H}_{SH} + \mathcal{H}_{ebeton\text{-}nucleu} + \mathcal{H}_{IH}$$

Termenii scriși în hamiltonian sînt aranjați în ordinea descreșterii mărimii lor.

În RES, expresia dată se aduce la o formă mai convenabilă. Se scrie așa-numitul hamiltonian de spin, care conține un număr minim de constante ce pot fi determinate experimental. Vom scrie acest hamiltonian de spin pentru ionii paramagnetici considerați în studiile RES în zeoliți.

Ionul Cu^{2+} a fost cel mai des studiat [5, 6, 7], din cauza unor caracteristici particulare pe care le posedă. El se află în starea $3d^9$, $^2D_{5/2}$, au spinul electronic $S = 1/2$ și cel nuclear $I = 3/2$. Hamiltonianul de spin ce descrie spectrele RES ale acestui ion într-un cîmp cristalin de simetria axială este:

$$\mathcal{H} = g_{II}\,\beta H_z S_z + g_\perp (H_x S_x + S_y H_y) + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y)$$

Dacă substanța de studiat s-ar afla sub formă de monocristal, atunci, pentru o orientare a cristalului încît axa c să fie paralelă cu H, forma hamiltonianului ar fi:

$$\mathcal{H} = g_{II}\,\beta H_z S_z + A S_z I_z.$$

Matricea de energie a acestui operator $< Mm|\mathcal{H}|Mm >$ după anumite calcule dă următoarele niveluri de energie; $\pm 1/2\; g_{II}\,\beta H \pm 1/2\; mA$, (fig. 5).

Tranzițiile de rezonanță au loc atunci cînd este îndeplinită condiția $h\nu = g_{II}\,\beta H + mA$, din care se pot deduce valorile cîmpurilor la care au loc aceste tranziții:

$$H_{II} = \frac{h\nu}{g_{II}\,\beta} - \frac{mA}{g_{II}\,\beta}$$

Dacă se consideră cazul cîmpului magnetic H perpendicular pe axa c (care coincide cu axa z a sistemului de coordonate), atunci, fără alte calcule, se ajunge la relații de tipul celor redate, unde se înlocuiește g_{II} cu g_I și A prin B. Pentru prima situație, din figura 5 se vede că spectrul RES al ionului Cu_2^+, într-o substanță cu cîmp cristalin de simetrie axială, are patru linii de structură hiperfină, constantele din hamiltonianul de spin variind în funcție de unghiul dintre direcția cîmpului magnetic și direcția axei c.

Așa după cum s-a amintit, zeoliții sintetici de tip A, X și Y sînt foarte dificil de crescut sub formă de monocristal. Prin urmare, studiile RES efectuate asupra lor s-au făcut pentru cazul formei de policristal, adică sub formă de pudră. Într-un policristal unghiul dintre direcția cîmpului magnetic exterior și axa z de simetrie a cristalitelor variază de la un grăunte cristalin la altul, între 0 și 90°.

Forma liniei de rezonanță, cînd se ținea seamă și de interacțiunea dintre electroni și nucleele ionului paramagnetic, a fost dedusă de către S a n d s și apoi K i v e l s o n [8]. Astfel, pentru intensitatea de absorbție dN/dH în intervalul de cîmp H și $H + dH$ ei au dat expresia:

$$\frac{dN}{dH} = \frac{N_0}{2}\left\{\frac{2\cos\theta}{g^2}\left[\frac{(g_{II}^2 - g_\perp^2)\,g_0\,H_0}{2g} + \frac{m}{\beta}\left(\frac{A^2 g_{II}^2 - B^2 g_\perp^2}{2K} - K\,\frac{g_{II}^2 - g_\perp^2}{g^2}\right)\right]\right\}$$

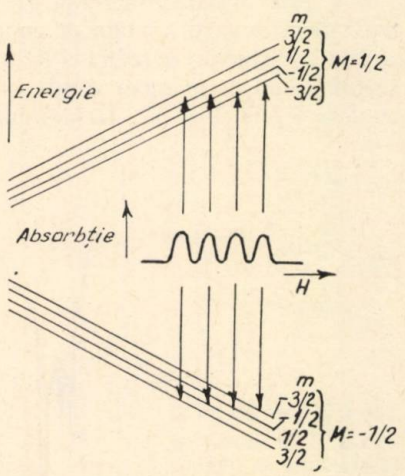


Fig. 5. Nivelurile de energie și spectrul de adsorbție a ionului de Cu^{2+} cu $S = 1/2$ și $I = 3/2$.

unde:

$$K^2 = A^2 g_{II}^2 \cos^2 \theta + B^2 g_{\perp}^2 \sin \theta$$

$$H = \frac{g_0 H_0}{g} - \frac{mK}{\beta g^2}$$

Deoarece H este în funcție de $\cos^2 \theta$ și dN/dH, funcție de $(\cos \theta)$, θ poate fi restrîns la valoarea θ și 90°. Pentru aceste valori-limită relațiile de mai sus devin:

$$\frac{dN}{dH} \to \infty \text{ cînd } \theta \to \pi/2$$

$$\frac{dN}{dH} \to 0 \text{ cînd } \theta \to 0$$

și:

$$H_{II} = \frac{g_0 H_0}{g_{II}} - \frac{mA}{\beta g_{II}} \; ; \quad H_{\perp} = \frac{g_0 H_0}{g_{\perp}} - \frac{mB}{\beta g_{\perp}}$$

Ultimele relații indică, pentru substanțele sub formă de policristal, o absorbție minimă numai atunci cînd $\theta = 0$ și una maximă cînd $\theta = 90°$. Deoarece pentru nucleele de Cu^{2+} avem $m = \pm 1/2, \pm 3/2$, din cele redate rezultă că la $\theta = 0$ vom avea patru mici piscuri derivate, separate prin A, și patru piscuri intense la $\theta = 90°$, separate prin constanta B. Acesta este modelul teoretic descris de S a n d s și verificat pentru prima dată experimental, pentru ionul Cu^{2+}, de către N i c u l a, S t a n i r e s și T u r k e v i c h [6]. Spectrul experimental obținut de către acești autori este redat în figura 6.

A mai fost studiată de asemenea dependența spectrelor RES ale ionilor de cupru în funcție de concentrația acestora și de concentrația moleculelor de apă din cavitățile zeoliților. Rezultate importante s-au obținut în ceea ce privește influența legăturilor de covalență asupra spectrelor de rezonanță [9].

S-au făcut apoi studii RES ale ionului de cupru în soluții cu și fără glicerină, imitîndu-se situația de policristal [10]. Tot în zeoliți s-a studiat ionul VO^{2+}, care este în aceeași stare fundamentală ca și ionul de cupru, numai că momentul nuclear al ionului VO^{2+} este $I = 7/2$ și, prin urmare, se obțin opt linii de structură hiperfină pentru $\theta = 0$ și alte opt pentru $\theta = 90°$, cu constantele A, respectiv B. Aceste linii au un grad mare de suprapunere, deoarece tensorul g, pentru ionul VO^{2+}, nu variază pronunțat cu unghiul θ, și, prin urmare, diferența $g_{II} - g_{\perp}$ este mult mai mică decît în cazul ionului de cupru.

Un mare număr de lucrări se referă la RES a ionului Mn^{2+} în zeoliți. Ionul de mangan se află în starea S cu $3d^5$ și cu $S = 5/2$, și $I = 5/2$. Hamiltonianul care

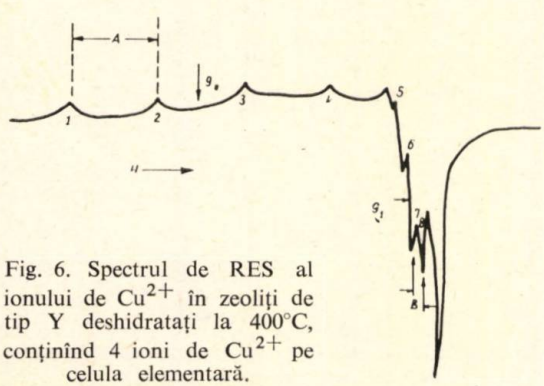


Fig. 6. Spectrul de RES al ionului de Cu^{2+} în zeoliți de tip Y deshidratați la 400°C, conținînd 4 ioni de Cu^{2+} pe celula elementară.

Fig. 7. Spectrul RES al probei cu 0,01% Mn^{2+} în zeoliți de tip Y la temperatura de activare de 400°C.

descrie comportarea acestui ion într-un cîmp de simetrie axială este:

$$\mathcal{H} = g\beta \bar{H} \cdot \hat{S} + D\left[S_z^2 - \frac{1}{3} S\left(S+1\right)\right] + A\hat{S} \cdot \hat{I}$$

în care, de data aceasta, constantele g și A sînt izotrope, iar D este constanta de structură fină sau constanta de despicare în cîmp nul.

Din acest hamiltonian reiese că — spectrul RES al ionului de mangan, într-un monocristal cu simetria axială este format din cinci grupuri de linii de structură fină, fiecare grup fiind despicat în șase linii de structură hiperfină.

În cazul unei substanțe, de formă policristalină, cazul zeoliților, în spectrul RES apare numai tranziția electronică $1/2 \rightleftarrows -1/2$ cu $\Delta M = \pm 1$, compusă din șase linii de structură hiperfină [12], cu regula de selecție $\Delta m = 0$. În zeoliți, precum și în alte substanțe, pe lîngă componentele de structură hiperfină date de regula de selecție $\Delta m = 0$, apar, între două astfel de componente, alte linii grupate cîte două, date de regula de selecție $\Delta m = \pm 1$ sau $\Delta m = \pm 1, \pm 2$; astfel de tranziții au fost calculate teoretic și experimental pentru zeoliți în lucrarea [13], (fig. 7).

RES al ionului de mangan în zeoliți de tip X, a mai fost studiată de B a r r y și L a y [14], care au arătat că ionul paramagnetic ocupă două locuri cationice distincte, în cavitățile zeoliților, în concordanță cu cele găsite de către S t a m i r e s, cînd a studiat conductibilitatea electrică.

Bibliografie

1. B r o u s s a r d, D. W. și S c h o e m s c h e r, D. P. În: J. Am. Chem. Soc. 82, 1960, p. 1 041.
2. F r e e m a n, D. C. și S t a m i r e s, D. N. În: J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 799.
3. Endesvour. XXIII, nr. 90, sept. 1964.
4. U r s u, I. Rezonanța electrolitică de Spin, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1965.
5. F a b e r, R. J. și R o g e r s, M. T. În: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1959, p. 1 849.
6. N i c u l a, A., S t a m i r e s, D. N. și T u r k e v i c h, J. În: J. Chem. Phys. 42, 1965, p. 3 684.
7. N i c u l a, A., S t a m i r e s D. N. și T u r k e v i c h, J. În: Rev. Roum. Phys, T. 2, nr. 5, 1964, p. 622.
8. S a n d s, R. H. În: Phys. Rev., 99, 1955, p. 1 222.
9. U r s u, I., N i c u l a, A., N i s t o r, S. și C r i s t e a, G h., Studia Seria Mat-Phys, Fasc. 2, 1965, p. 139.
10. N i c u l a, A., Studia, Ser. Math. Phys., Fasc. 2, 1965, p. 133.
11. N i c u l a, A., U r s u I. și C r i s t e a Gh., Studia Math-Phys, Fasc. 1, 1966, p. 109.
12. U r s u, I. și N i c u l a, A. În: Rev. Roum. Phys, 9, nr. 4, 1964, p. 343.
13. N i c u l a, A., U r s u, I. și N i s t o r, S. În: Rev. Roum. Phys., nr. 2. 1965, p. 229.
14. B a r r y, T. și L a y, J. În: J. Phys. Chemistry of solid, 1967

I. Moldovan şi Marinela Man

Acidul superfosforic, un intermediar important în industria îngrăşămintelor foarte concentrate

Partea a II-a. Metode de fabricaţie

Dezvoltarea fabricii îngrăşămintelor lichide limpezi din acidul fosforic de cale umedă, folosind capacitatea de sechestrare a acizilor polifosforici, precum şi rezultatele promiţătoare privind utilizarea oţelului carbon ca material de construcţie la depozitare şi transport, au constituit factorii cei mai importanţi care au dat un nou impuls producerii acidului superfosforic.

În prezent, acidul superfosforic se fabrică după două procedee, aplicate la scară-pilot şi industrială, şi anume: procedeul termic şi procedeul de cale umedă, amîndouă fiind puse la punct prima dată în S.U.A. la TVA.

I. PROCEDEE TERMICE

Acidul superfosforic termic se poate obţine pe trei căi, şi anume:

— hidratarea P_2O_5 rezultat la arderea fosforului cu o cantitate mai mică de apă decît cea necesară acidului ortofosforic;

— adăugare de P_2O_5 acidului ortofosforic;

— concentrarea sub vid a acidului ortofosforic termic.

La scară industrială este aplicată numai prima variantă, celelalte dovedindu-se a fi neeconomice.

a. *Procedeul TVA*

Fabricarea acidului fosforic de concentraţie mare, studiată la TVA încă din 1956, s-a realizat pentru prima dată în cadrul procedeului electrotermic în instalaţia de obţinere a acidului ortofosforic obişnuit, căreia i s-au adus unele modificări simple, cea mai importantă constînd în posibilitatea înlocuirii apei de hidratare cu acid diluat recirculat. Această schimbare a permis producerea exclusivă a acidului superfosforic şi a constituit un mijloc pentru reducerea temperaturii de regim, în scopul evitării unei coroziuni intense a utilajelor.

După cum se arată în figura 1, instalaţia TVA constă în esenţă dintr-un vaporizator, o cameră de combustie, un turn de hidratare şi un agregat de spălare şi separare.

Ca vaporizator s-a utilizat un turn orizontal din oţel, căptuşit cu cărămizi refractare. Fosforul este pulverizat în vaporizator, unde este ars parţial, pentru a furniza căldura necesară vaporizării restului de fosfor. Gazele fierbinţi trec în curent ascendent printr-o conductă, aflată la partea superioară a camerei de combustie, unde se introduce şi aerul suplimentar necesar realizării oxidării complete a fosforului.

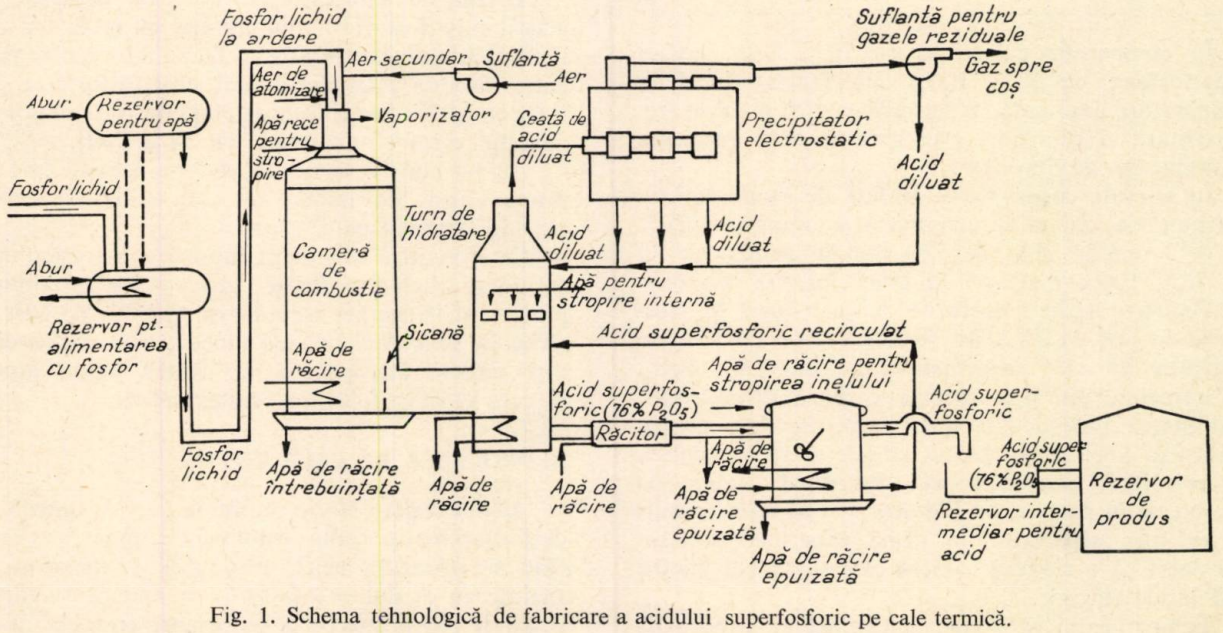


Fig. 1. Schema tehnologică de fabricare a acidului superfosforic pe cale termică.

Camera de combustie este construită din blocuri de grafit, fiind răcită în exterior cu apă. De la baza camerei de combustie vaporii de pentaoxid de fosfor trec la baza turnului de hidratare, format dintr-o cameră verticală, de aceleași dimensiuni cu camera de combustie, de construcție însă diferită, avînd secțiunea transversală de formă octogonală. La partea inferioară a camerei de combustie și a turnului de hidratare se separă acidul superfosforic produs final.

Pentru recuperarea ceței de acid care se antrenează cu gazele, se folosește fie un spălător Venturi, fie un separator electric din oțel inoxidabil. Lichidul și gazele evacuate din spălător trec în separator. De aici, gazul este aspirat pe la partea superioară de un ventilator și apoi este trecut la coșul de evacuare. În mod obișnuit, aceste gaze conțin mai puțin de 0,2% P_2O_5. Acidul recuperat la spălător și separator (5% H_3PO_4) este în întregime recirculat la turnul de hidratare.

În tabela 1 se prezintă caracteristicile fizico-chimice a două tipuri de acid superfosforic termic, obținut în instalația experimentală.

Tabela 1

COMPOZIȚIA ACIZILOR SUPERFOSFORICI OBȚINUȚI ÎN INSTALAȚIA EXPERIMENTALĂ

	105% H_3PO_4	115% H_3PO_4
P_2O_5 total	76	83,2
P_2O_5 orto	49	5
P_2O_5 piro	42	16
P_2O_5 tripoli	8	17
P_2O_5 tetrapoli	1	16
P_2O_5 poli superiori	1	46
Greutatea specifică la 25°C	1,92	2,05
Punctul de congelare, °C	29	—
Punctul de fierbere, °C	300	550
Viscozitatea la 25°C, cP	800	40 000
Viscozitatea la 100°C, cP	20	400
Presiunea de vapori la 25°C, mm Hg	2×10^{-3}	2×10^{-8}
Tensiunea superficială, dyne/cm	79	—

În comparație cu acidul cu 76% P_2O_5, acidul superfosforic cu 83% P_2O_5 este foarte vîscos la temperatura ambiantă, astfel încît pentru manipulare, depozitare și transport este necesar a se prevedea posibilitatea de încălzire.

În schimb, corosivitatea sa față de oțelul carbon obișnuit este cu mult mai mică, și anume la 27°C de 0,13 mm/an, față de 5,84 mm/an pentru acidul cu 76% P_2O_5, dînd posibilitatea folosirii acestuia.

Pentru a reduce costurile de întreținere și pierderile de acid, la TVA s-a proiectat și s-a construit o instalație de acid superfosforic cu 80—83% P_2O_5, în întregime din oțel special, care să demonstreze viabilitatea procedeului și să furnizeze date pentru realizarea unei unități industriale de mare capacitate. În principiu, aceasta constă din două camere de combustie în paralel, un hidrator, un scruber Venturi și un turn separator. În urma experimentării s-a constatat că o singură cameră este suficientă pentru instalațiile viitoare.

Echipamentul care vine în contact cu vaporii de P_2O_5 și acidul fosforic la temperatură ridicată este confecționat din oțel special 316 L, iar restul din oțel 304. Aproape întreaga instalație este răcită tip water-jacket. Succesul rezistenței oțelului special la vaporii de P_2O_5 la temperatura de 276°C și la acidul fosforic încălzit la 174°C se datorește transferului caloric bun și răcirii rapide cu apă.

Spre deosebire de instalația construită în întregime din grafit, aceasta a lucrat la un debit de 2,724 t fosfor/h, în loc de 1,362 t fosfor/h, pentru aceleași capacități și volume ale utilajelor. Tabela 2 prezintă datele obținute în timpul exploatării instalației experimentale.

Tabela 2

P_2O_5 în acid, %	63,0	76,0	79,6	83,3
H_3PO_4 echivalent, %	87,0	105,0	110,0	115,0
Fosfor alimentat, t/h	3,17	2,72	3,53	1,72
Acid produs, t/h	12,7	9,0	11,2	5,2
Mînă de lucru, om. h/t P_2O_5	0,27	0,31	0,28	0,49
Materiale pentru întreținere, dolari/t P_2O_5	0,34	0,40	0,34	0,62
Apă de răcire, m^3/t P_2O_5	30,000	30,000	30,000	30,000
Apă pentru hidratare, m^3/t P_2O_5	0,95	0,6	0,57	0,41
Aer, mil. m^3/t P_2O_5	2,32	2,32	2,32	2,32
Electricitate, kWh	97	105	91	133

Timp de patru ani, instalația a funcționat 88,5% din timpul total calendaristic, 3% a fost afectat modificărilor, 3% reparațiile, circa 5,5% curățării depunerilor. Peste 99,9% din fosforul oxidat a fost recuperat ca acid. Coroziunea oțelului inoxidabil este neglijabilă, iar costurile de fabricație și întreținere sînt rezonabile.

Pe baza datelor obținute și a experienței cîștigate s-au proiectat și realizat mai multe instalații industriale.

Costul de fabricare pe unitatea de P_2O_5 din acidul superfosforic termic nu este cu mult mai mare decît al acidului ortofosforic. După date recent publicate, tona de P_2O_5 din acidul superfosforic cu 76% P_2O_5 costă 763 franci francezi, față de 760 franci costul acidului ortofosforic termic cu 54% P_2O_5.

Acidul superfosforic obținut pe această cale este practic lipsit de impurități, deci calitativ superior acidului fabricat pe cale umedă.

Ca urmare a extinderii fabricării îngrășămintelor complexe lichide, foarte concentrate și limpezi, precum și investiției specifice și prețului de cost mai redus la procedeul pe cale umedă, s-au impus cercetări amănunțite pentru rezolvarea unor greutăți pe care le ridica folosirea acestei metode.

II. PROCEDEE PE CALE UMEDĂ

Acidul superfosforic se obține pe cale umedă prin deshidratarea acidului ortofosforic pînă la punctul cînd se formează acizi: piro, poli și metafosforici. Înainte ca acidul ortofosforic să ajungă la concentrația de 100%, începe să se formeze acidul pirofosforic, și continuînd deshidratarea crește conținutul în

P_2O_5 pe măsură ce alți acizi fosforici condensați ajung la echilibru.

În prezent, fabricarea acidului superfosforic pe cale umedă se realizează după diverse scheme tehnologice, puse la punct, în ultimii ani, prin aplicarea unor metode avansate de concentrare.

Aceste scheme constructive diferă între ele fie prin valoarea parametrilor tehnologici, fie, mai ales, prin modul cum au fost soluționate unele dintre dificultățile majore, cum ar fi:

— realizarea unui transfer caloric maxim;

— folosirea unor materiale de construcție potrivite, ținînd seama de corosivitatea acidului la temperaturi mari;

— evitarea formării de aerosoli și gaze nocive;

— problema depunerilor și a formării de cruste.

În momentul de față se experimentează în stații-pilot și se aplică industrial mai multe procedee de concentrare a acidului, varianta inițială, prin adăugarea de P_2O_5 solid în acidul cu 54%, fiind părăsită, din cauza prețului de cost ridicat al acestora, care face neeconomică această cale.

Metodele de concentrare a acidului pe cale umedă se pot împărți în două grupe mari, și anume: 1) concentrarea la presiune atmosferică aplicînd principiul arzătorului scufundat și 2) concentrarea sub vid.

1. Concentrare la presiunea atmosferică

Diversele procedee care aplică acest principiu au la bază studiile făcute la TVA, diferențele fiind de natură constructivă.

a. *Procedeul TVA*

Această metodă de fabricare aplică sistemul de concentrare cu arzător scufundat, căruia i s-au adus modificări. Pentru a reduce la minimum contactul dintre acidul concentrat și fierbinte și aparatură, arderea combustibilului se realizează într-o cameră de combustie separată, iar gazele fierbinți diluate cu aer pentru reglarea temperaturii barbotează, printr-un tub, în acid.

În figurile 2 și 3 se prezintă schema tehnologică de fabricație și construcția evaporatorului, inclusiv camera de combustie a gazelor și separatorul de acid antrenat.

Concentratorul este construit dintr-o manta de oțel inoxidabil, căptușit cu două rînduri de cărămizi refractare, după care urmează un rînd de cărămizi din grafit. Cărămizile refractare au un dublu rol, și anume de a reduce pierderile de căldură, și de a proteja mantaua de oțel inoxidabil de acid, deoarece cărămizile de grafit sînt poroase.

Căldura necesară concentrării acidului este realizată prin arderea gazului natural cu aer comprimat în camera de combustie. Gazele de combustie, diluate cu aer pentru controlul temperaturii, sînt introduse în acidul din evaporator printr-o conductă de grafit. Aceasta este parțial căptușită în interior cu oțel inoxidabil, pentru a proteja grafitul de contactul direct cu gazele fierbinți și cu oxigenul provenit din aerul în exces.

Metalul nu trebuie să vină în contact cu acidul fierbinte și concentrat. Gazele ce trec prin lichid sînt evacuate din concentrator în separatorul de

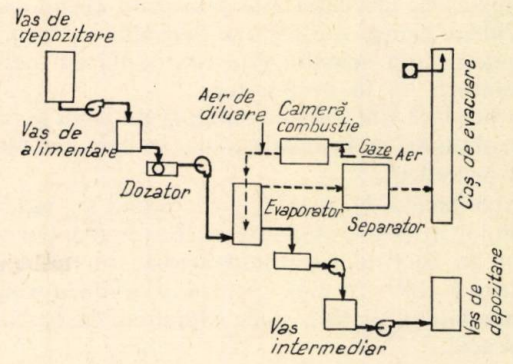


Fig. 2. Schema de fabricație a acidului superfosforic pe cale umedă — procedeul TVA.

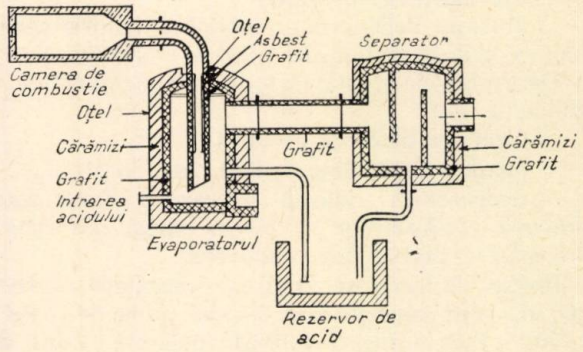


Fig. 3. Construcția sistemului de concentrare pentru obținere a acidului superfosforic, după procedeul TVA.

Tabela 3

Condiții de lucru	Natura rocii fosfatice			
	Rocă de Florida			Rocă de West calcinată
	necalcinată		calcinată	
Acid dozat, kg P_2O_5/h	155,8	240	223	226
Căldură necesară concentrării k cal × 10^6/t P_2O_5	0,9	0,78	0,87	0,855
Temperatura, °C				
Gaze la intrare	925	918	930	926
Gaze la ieșire	258	288	283	268
Acid în evaporator	273	280	286	276
Analiza chimică a acidului dozat, %				
P_2O_5	55,2	54,9	54,5	52,1
F	0,75	1,4	0,21	0,7
SO_3	2,8	2,9	1,3	1,7
Fe_2O_3	1,4	1,7	1,0	0,8
Al_2O_3	1,3	1,2	0,7	2,0
Produsul finit, %				
P_2O_5 total	72,2	71,1	74,8	71,9
P_2O_5 neorto	54,7	50,8	51,6	52,8
F	0,32	0,5	0,07	0,3
SO_3	2,6	3,2	0,63	2,1
Fe_2O_3	1,8	2,2	1,5	1,2
Al_2O_3	1,8	1,5	0,9	3,0
Viscozitatea la 37,8°C, cP	6 000	4 200	3 000	40 000
Pierderi de P_2O_5 în gaze, % din cel dozat	1,5	1,6	1,4	2,1

picături, cu o construcție asemănătoare cu acesta. De asemenea, instalația este prevăzută cu un sistem de scrubere pentru recuperarea fluorului.

Concentrația acidului este controlată cu ajutorul temperaturii lui în evaporator.

În tabela 3 sînt redate condițiile de lucru și rezultatele obținute în instalația-pilot, în care s-a pus la punct procedeul.

Experimentările au arătat că timpul de rămînere a acidului în evaporator este un factor esențial și că pentru un acid cu impurități aceasta nu trebuie să depășească 10—12 min, pentru a evita formarea tripolifosfaților de fier și de aluminiu, insolubili în apă și acid.

Avantajele principale ale procedeului TVA sînt:

— simplitate în construcție; nu are părți mecanice supuse la temperaturi înalte;

— ușurință în exploatare;

— absența depunerilor, schimbul caloric realizîndu-se prin barbotare, nu printr-o suprafață.

Dezavantajele constatate în timpul unei funcționări prelungite sînt:

— formarea de ceață corosivă;

— pierderi importante de P_2O_5, pînă la 5%;

— temperatura ridicată a gazelor favorizează formarea polifosfaților cu catenă lungă sau ciclici, care măresc viscozitatea produsului.

Investițiile necesare pentru o instalație de 100 t P_2O_5/zi, care concentrează acidul de la 54% P_2O_5 la 70% P_2O_5 — într-o fabrică integrată — sînt de 625 000 dolari, costul de prelucrare fiind de 7 dolari/t P_2O_5. În cazul folosirii acidului cu 30% P_2O_5 la aceeași capacitate, investițiile se ridică la 744 500 dolari, iar prelucrarea la 10,68 dolari/t P_2O_5.

b. *Procedeul Nordac*

După acest procedeu, în Anglia s-a realizat prima dată fabricarea acidului superfosforic pe cale umedă, această societate fiind specializată în concentrarea soluțiilor de diferite proveniențe.

În figura 4 este prezentată schematic instalația de concentrare a acidului fosforic după procedeul Nordac. Corpul concentratorului, de formă pătrată, este prevăzut cu un coș pentru gaze și cu unul sau mai multe arzătoare. Combustia gazului natural sau a păcurii se realizează în partea superioară a arzătorului, după care gazele — sub presiune — barbotează în masa de lichid. Adîncimea la care este imersat arzătorul depinde de dimensiunile acestuia, dar nu depășește 40—45 cm. Concentratorul lucrează continuu, descărcarea produsului finit fiind controlată cu ajutorul temperaturii de fierbere a acidului. În cazul obținerii unui acid cu 70—76% P_2O_5, gazele de ardere părăsesc masa de lichid, cu care are practic aceeași temperatură, la 350°C. Pentru a mări randamentul caloric și a reduce la minimum cantitatea de P_2O_5 antrenată, acidul ortofosforic se dozează în conducta de evacuare a gazelor, prevăzută cu un grătar, preîncălzindu-se. P_2O_5 nerecuperat în acest fel se separă într-un scruber stropit cu apă fierbinte.

În separatorul de acid fosforic se reține numai o cantitate neînsemnată de compuși cu fluor. Aceștia se separă într-un condensator de contact cu mai multe trepte, care lucrează la 30°C.

În acest fel, pierderile de P_2O_5 nu depășesc 0,5%, iar conținutul de fluor din gazele efluente este de 2—10 mg/Nm³.

În tabela 4 sînt redate unele date de exploatare stabilite într-o instalație care lucrează după acest procedeu.

Procedeul este aplicat pe scară industrială în mai multe instalații din Europa și din Statele Unite, avînd o capacitate cuprinsă între 150 și 200 t P_2O_5/zi. Firma americană Occidental Petroleum Corp, pe baza experienței cîștigate în instalația industrială de la Lakeland (Fla.), în care a obținut acid cu 80% P_2O_5

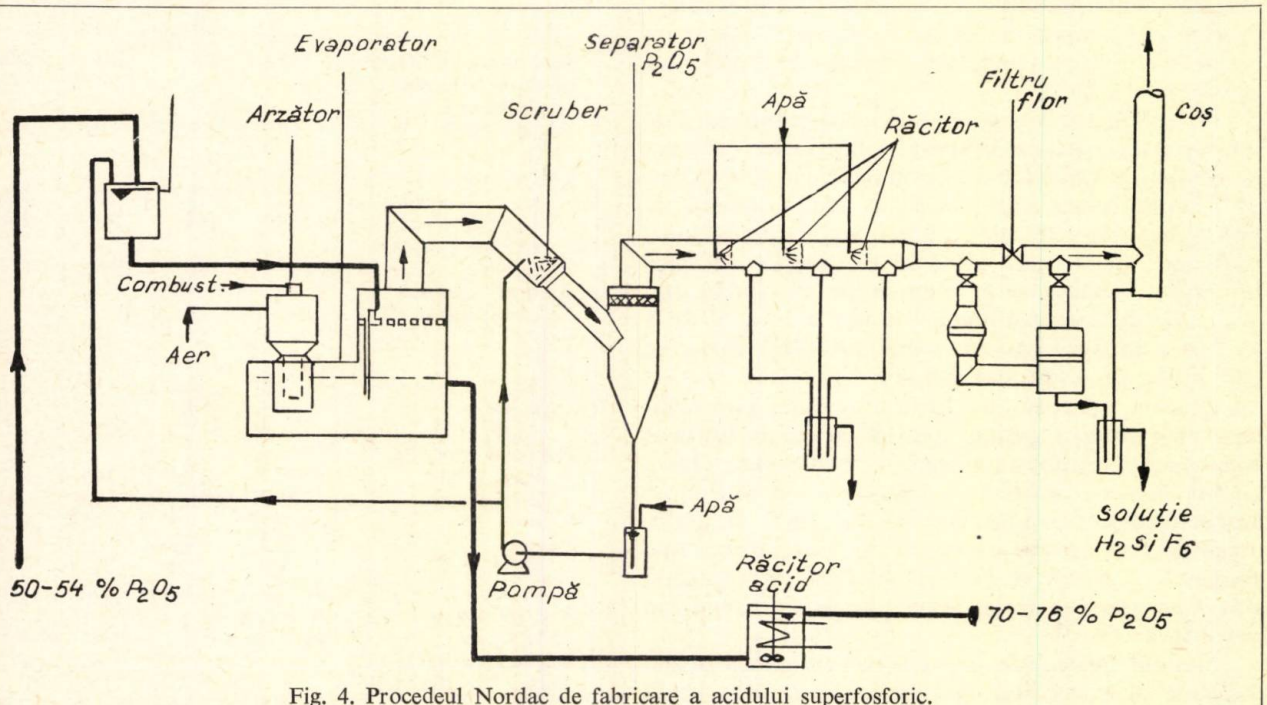


Fig. 4. Procedeul Nordac de fabricare a acidului superfosforic.

Tabela 4

Acidul dozat	53% P_2O_5
Produsul finit	74% P_2O_5 — Solide insolubile sub 0,3%. Gradul de conversie 60%. Raportul P/F = 135.
Combustibilul (gaz natural)	2,35 Btu/t P_2O_5
Energia electrică	21 kWh/t P_2O_5
Materialele de construcție	Oțel obișnuit, căptușit cu plumb, cauciuc sintetic apoi cărămizi de grafit.

după acest procedeu, a trecut la proiectarea și realizarea în Maroc a celei mai mari fabrici de acid superfosforic pe cale umedă, cu o capacitate de 1000 t acid/zi. Conținutul scăzut de impurități al fosforitei de Maroc permite deshidratarea avansată a acidului pînă la 80% P_2O_5, ceea ce reprezintă cea mai mare concentrație la care s-a ajuns pentru acidul de cale umedă.

c. *Procedeul Collier Carbon*

Societatea Collier Carbon folosește de asemenea sistemul cu arzător scufundat la presiunea atmosferică, combustia gazelor realizîndu-se într-un tub introdus chiar în baia de acid. Produsul finit obținut este cunoscut sub numele de anhidridă fosforică lichidă (ALP), datorită stării sale lichide și absenței apei libere din produs.

În figura 5 este prezentată construcția evaporatorului comercial utilizat în instalația-pilot și industrială. Camera concentratului constă dintr-un bloc de grafit, ale cărui dimensiuni constituie factorul principal care limitează capacitatea instalației, și un arzător scufundat.

Partea de sus a concentratului este construită din metal protejat cu o peliculă de teflon.

Acidul ortofosforic este dozat pe la partea de jos a concentratului și vine imediat în contact cu gazele fierbinți, cu o temperatură de circa 600°C, care barbotează în masa de lichid.

Evaporarea apei este intensă, datorită, pe de o parte, vitezei mari a gazelor de ardere, care produc o agitare bună a acidului, și pe de alta schimbului caloric eficace.

Gazele rezultate, împreună cu vaporii de apă, trec în zona liberă a arzătorului, de aici într-un separator de ceață, într-un spălător de gaze cu apă, apoi la filtru și de aici în atmosferă.

Produsul finit — acidul superfosforic — iese pe la partea de jos, trece printr-un răcitor cu apă și apoi intră în rezervorul de depozitare. Timpul cît rămîne acidul în arzător este foarte scurt, astfel că nu există pericolul de a se forma tripolifosfați de fier și aluminiu insolubili. Gradul de concentrare a acidului este controlat cu ajutorul temperaturii gazelor.

Randamentul în P_2O_5 este de peste 99,8%, iar gazele care merg în atmosferă conțin 15 p.p.m. fluor, mult sub normele locale de igienă. Avînd în vedere că atît acidul ortofosforic dozat cît și gazele ce părăsesc concentratorul sînt foarte corosive, este necesar a se folosi materiale de construcție speciale. Astfel, așa cum s-a mai arătat, cuva concentratorului, arzătorul scufundat, precum și toate părțile care vin în contact cu acidul fierbinte sînt construite din grafit.

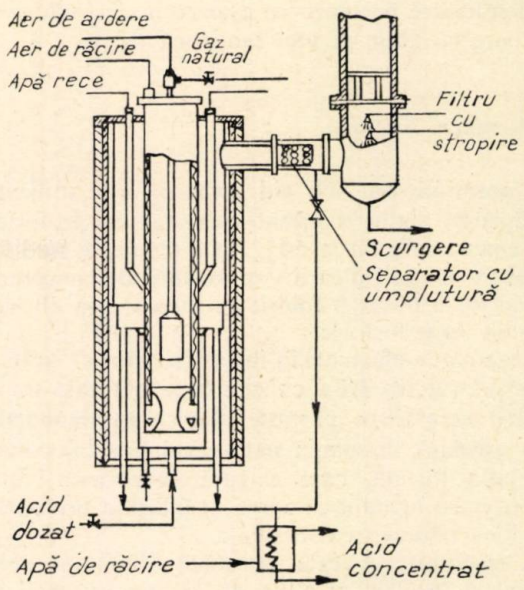


Fig. 5. Concentrator comercial.

Încercările efectuate în instalația-pilot au arătat că formarea ceței sub formă de aerosoli și pierderile de P_2O_5 depind de temperatura gazelor de ardere și de construcția duzei arzătorului. De aici a rezultat necesitatea de a micșora temperatura gazelor prin insuflare de aer chiar în arzător.

Unele proprietăți fizice și chimice ale acidului sînt prezentate în tabela 5.

Tabela 5

PROPRIETĂȚILE ANHIDRIDEI FOSFORICE LICHIDE ANHIDRE ÎN COMPARAȚIE CU ACIDUL OBIȘNUIT

Componenți, %	Din rocă de Western		Din rocă de Florida	
	acid obișnuit	ALP	acid obișnuit	ALP
P_2O_5	53,0	68,4	52,6	69,1
F	0,9	0,4	0,7	0,3
SO_3	2,3	3,0	3,1	4,1
Fe_2O_3	1,3	1,7	1,4	1,8
Al_2O_3	2,1	2,7	1,3	1,7
Greutatea specifică la 15,6°C	1,7	2,0	1,7	2,0
Viscozitatea, cP la 65,6°C	16	1000	16	400
Coroziunea, mm/an la 51,7°C	13	5,2	13	0,39
Punctul de îngheț, °C	—23,3	4,4	—25,6	32,2

Datele obținute în pilot au servit la proiectarea unei instalații productive la Kellog — Idaho, unde sînt în funcțiune două asemenea concentratoare care lucrează în paralel, fiecare avînd o capacitate de 5000 t P_2O_5/an.

2. Concentrarea sub vid

O metodă complet diferită față de cea expusă mai înainte a fost aplicată într-o serie de procedee, care folosesc concentratoarele sub vid, cu circulația mare

a lichidului. Vidul este realizat cu ajutorul unor condensatoare barometrice așezate în cascadă sau cu ejectoare cu abur cu una sau două trepte.

a. *Procedeul Swenson*

Concentratorul sub vid Swenson este utilizat pe scară largă pentru concentrarea acidului fosforic de cale umedă de la 30 la 54% P_2O_5. Cu unele modificări aduse în scopul ridicării temperaturii de concentrare, același tip a putut fi folosit cu succes și la obținerea acidului superfosforic.

Încercările efectuate în instalație-pilot au arătat că evaporatorul tip LTV cu circulație naturală nu este potrivit scopurilor propuse, din cauza depunerilor. În consecință, circulația naturală a fost înlocuită cu circulația forțată, care asigură acoperirea bună a tuburilor cu lichidul ce curge în fall-film protejîndu-l mai bine împotriva coroziunii.

Concentratorul este construit din oțel special Nionel și încălzit cu abur de 30 atm sau mai bine prin sistem Dowtherm la 240°C. Condițiile de exploatare au fost satisfăcătoare, calitatea produsului finit a depins de natura acidului dozat, precum și de condițiile de lucru — temperatura și timpul de concentrare. Pierderile de P_2O_5 nu au fost mai mari de 0,2%.

Sînt în exploatare mai multe fabrici cu o capacitate de 100 t P_2O_5/zi fiecare. Investițiile pentru asemenea instalație sînt de 500 000 dolari și au o capacitate calorică de 2 mil. calorii/h. Acest sistem de concentrare poate fi extins pînă la capacitatea de 200 t/zi, peste această valoare instalațiile devenind neeconomice și greu de exploatat.

b. *Procedeul Western Phosphates (WPI)*

Procedeul studiat într-un pilot cu capacitatea de 6 t/zi, este aplicat la scară industrială încă din 1963 în instalații cu capacitatea de 220 t P_2O_5/zi. Schema instalației este redată în figura 6, detaliile constructive fiind puțin cunoscute.

Acidul fosforic de 54% P_2O_5 în amestec cu o parte din produsul finit reciclat intră pe la partea superioară a concentratorului sub vid, unde cu ajutorul aburului la presiune mare are loc concentrarea parțială a acestuia. În principiu, concentratorul este format din tuburi de oțel special, în interiorul cărora acidul curge în fall-film. Vaporii trec în curent paralel cu acidul la exteriorul tuburilor concentratorului și de aici la condensatorul barometric. Gazele care nu au condensat merg mai departe într-un ejector cu două trepte, care utilizează abur viu pentru realizarea presiunii necesare de 40—50 mm. Acidul superfosforic se separă pe la partea de jos a concentratorului și merge la vasul-tampon pentru recirculare. O parte împreună cu acidul fosforic de 54% P_2O_5 intră în concentrator, iar restul trece la depozitare, după ce în prealabil a fost răcit la circa 90°C într-un răcitor cu apă.

În tabela 6 se arată compoziția chimică a acidului fosforic obținut în instalația de la Bonnie — Florida a firmei IMC, care aplică industrial acest procedeu.

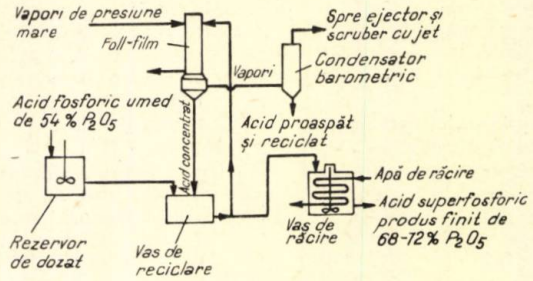


Fig. 6. Procedeul WPI de fabricare a acidului superfosforic.

Tabela 6

Componenți, %	Analiză tipică	Analiză medie
P_2O_5 total	69,60	69—70
P_2O_5 orto	42,48	42—45
P_2O_5 poli	27,12	—
Grad de conversie	38,97	—
Fe_2O_3	3,83	5—6
Al_2O_3	2,22	
F	0,51	—
CaO	0,15	
SO_3	2,94	
Viscozitate la 24°C, cp	30 800	25—95 000
Viscozitate la 66°C, cp	6 000	6—15 000

Pentru o instalație de 100 t P_2O_5/zi, investițiile se ridică la 380 000 dolari.

În comparație cu procedeul Swenson această metodă prezintă unele avantaje, cum ar fi:

— cantitatea mică de acid recirculat, de unde consum mic de energie;

— control simplu;

— capacitatea de producție mare, datorită unui schimb caloric bun;

— dezincrustarea instalației la intervale mari de timp: 15—20 zile.

c. *Procedeul General American Transportation*

Este foarte asemănător cu procedeul Swenson, fără a fi cunoscute însă detalii constructive.

Sînt în curs de realizare două instalații industriale în S.U.A.

III. CONSIDERAȚII ECONOMICE

Unul dintre avantajele cele mai mari pe care le prezintă acidul superfosforic îl constituie concentrația sa foarte mare în P_2O_5, de unde economii însemnate la depozitare și transport. Astfel, pentru o tonă de acid cu 70% P_2O_5, în cazul transportului pe cale ferată, economiile realizate ajung la 8 dolari/t P_2O_5/1000 mile.

Alt avantaj care se realizează la transportul acidului superfosforic față de acidul cu 52% P_2O_5 constă în aceea că în primul caz cisternele se pot întoarce la fabrică fără a fi necesară o curățare prealabilă. În

funcție de natura impurităților prezente în acidul de 52%, se pot realiza economii în acest caz de circa 1,5 dolari/t P_2O_5.

Utilizarea acidului superfosforic de cale umedă la obținerea îngrășămintelor lichide limpezi și concentrate în locul acidului termic, duce la economii, în funcție de diversele condiții locale, de 2 pînă la 10 dolari/t P_2O_5.

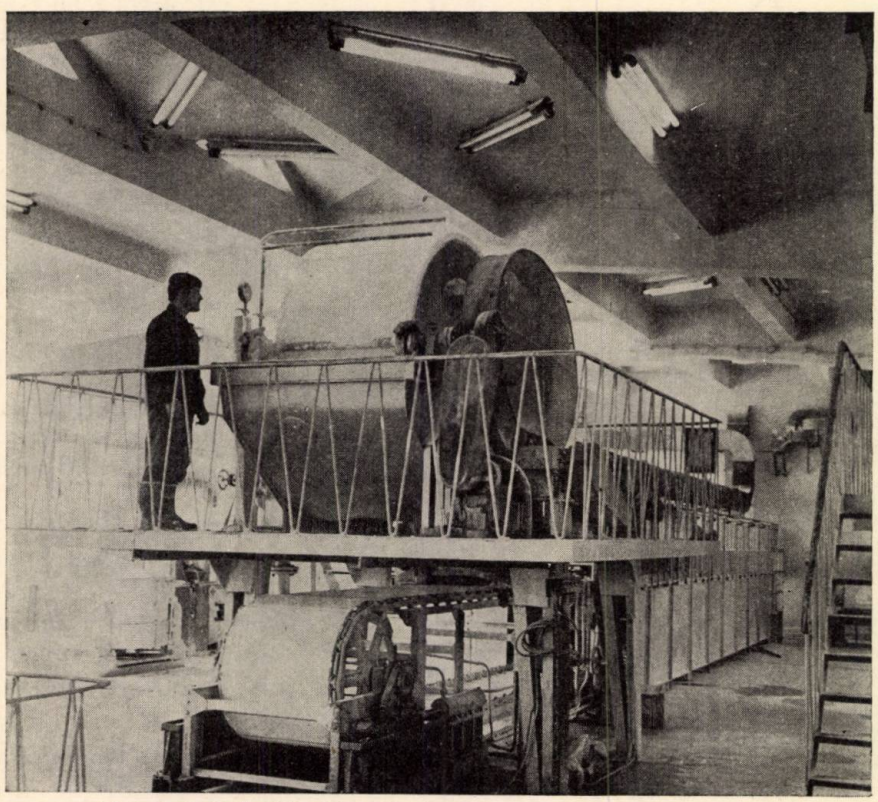
Folosirea acidului superfosforic la obținerea îngrășămintelor solide de tip fosfați de amoniu — în locul acidului obișnuit — a scos în evidență o serie de avantaje tehnologice ce se reflectă și în prețul de cost, care se reduce cu 5 pînă la 8 dolari/t. P_2O_5.

Ținînd seama de avantajele și economiile realizate, precum și de faptul că prețul concentrării este de circa 5 dolari/t P_2O_5, fabricarea industrială a acidului superfosforic constituie o treaptă nouă în obținerea unor îngrășăminte eficiente economic, fiind în același timp un factor de bază în dezvoltarea fabricării unor produse foarte concentrate.

Bibliografie

1. Striplin, M. M., Knight, M. Dc. și Megar, G. H. În: J. Agr. Food Chem. 6, nr. 4, april. 1958, p. 298–303.
2. Allgood, H. Y., Lancaster, F. E. Jr., Mc Colum, J.A. și Simpson, J. P. În: Ind. Eng. Chem. 59, nr. 6, iun. 1967, p. 19–28.
3. Dumon, R. În: Chim. Ind. nr. 9, sept. 1964, p. 232–245.
4. Scott, C. W., Patterson, G. G. și Elder, N. H. În: Ind Eng. Chem., 53, nr. 9, sept. 1961, p. 713–716.
5. Phillips, A. În: Farm. Chem., nr. 6, iun. 1963, p. 36–38.
6. * * * În: Phosphorus and Potassium, nr. 17, iun. 1965, p. 20–22.
7. * * * În: Chem. Age. nr. 2554, sept. 1962, p. 402.
8. Sauchelli, V. În: Agr. Chem., nr. 6, iun. 1963, p. 67–72.
9. * * * În: Chem. Age. nr. 2250, 25 aug. 1962, p. 386.
10. * * * În: Phosphorus and Potassium nr. 31, sept.-oct. 1967, p. 28–29.
11. Young, D. C. și Scott, B. C. În: Chem. Eng. Progr. 59, nr. 12, dec. 1963, p. 80–84.
12. * * * În: Chem. Eng., nr. 1, ian. 6, 1964, p. 26–27.
13. * * * În: Phosphorus and Potassium, nr. 12, 1964. p. 24.
14. * * * În: Ind. Chim. Bélge, nr. 9, sept. 1962, p. 1089.
15. * * * În: Chem. Eng., mai 11, 1964, p. 94.
16. Rushton, E. W. În: Phosphorus and Potasium, nr. 23, iul. 1966, p. 23–26.
17. * * * În: Phosphorus and Potassium nr. 25, oct.-noiembr. 1966, p. 32–34.
18. Bischöfberger, G. și Heck. R. R. Conferința ținută la Consfătuirea Societății de îngrășăminte de la Londra, 24 februarie, 1966.
19. Striplin, M. M., Stinson, J. M. și Wilbanks, J. A. În: J. Agr. Food Chem., 7, nr. 12, 1959, p. 623–628.
20. Wilbanks, J. A., Nason, M. C. și Scott, W. C. În: J. Agr. Food Chem. 9 nr. 2, 1961, p. 174–178.
21. * * * În: Com. Fertilizer, 112, nr. 3, mart. 1966, p. 25, 28.

△ △



Uzinele 9 Mai. Filtrul rotativ de prelucrare a sulfatului tribazic.

M. Bogdan şi D. Grigoriu

ASPECTE TERMODINAMICE ALE UNOR MĂRIMI CARACTERISTICE PROCESULUI DE EXTRACŢIE, ÎN CONDIŢII DE DILUŢIE INFINITĂ

Alders [1] a arătat că în cazul extracţiei cu doi solvenţi, parţial miscibili sau nemiscibili, coeficientul de distribuţie la diluţie infinită, m^0, al termenilor unei serii omoloage, între perechea de solvenţi dată, poate fi exprimat prin ecuaţia:

$$\log m_n^0 = a - b\,n \qquad (1)$$

în care a şi b sînt constante pentru o temperatură dată, iar n reprezintă numărul de atomi de carbon din moleculă. Valoarea lui b este aceeaşi pentru o pereche dată de solvenţi, indiferent de seria omoloagă, pe cînd a are o valoare diferită pentru fiecare serie.

Potrivit ecuaţiei (1), dacă se reprezintă grafic log m^0 în funcţie de n, vor rezulta drepte paralele, fiecare dintre ele caracteristice unei anumite serii omoloage. Pe baza datelor calculate sau preluate din literatură [2, 5], în figura 1 se prezintă pentru exemplificare o astfel de diagramă pentru perechea de solvenţi bioxid de sulf—heptan, seriile omoloage considerate fiind parafine, alchilbenzeni şi alchilnaftaline.

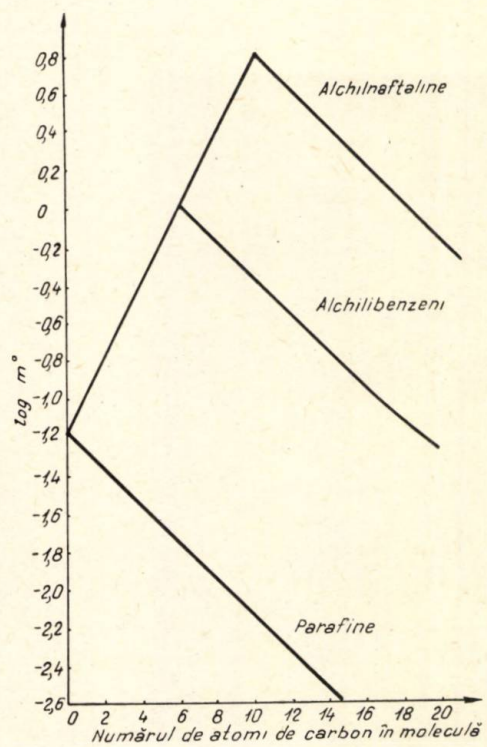


Fig. 1. Variaţia coeficienţilor de distribuţie la diluţie infinită, în cazul extracţiei cu bioxid de sulf-heptan, la 25°C.

Prezenta lucrare urmăreşte să exprime în mărimi termodinamice variaţia selectivităţii de grupă cu temperatura, a selectivităţii de serie cu numărul atomilor de carbon, constantele a şi b din ecuaţia lui Alders, precum şi ecuaţia dreptei care leagă primii termeni din seriile omoloage de hidrocarburi aromatice.

1. Efectul temperaturii asupra selectivităţii de grupă

În cazul extracţiei cu un singur solvent, T r e y b a l [6] arată că expresia variaţiei cu temperatura a coeficientului de distribuţie este:

$$d \log \frac{\gamma_{1R}}{\gamma_{1E}} = d \log m_1 = \frac{(\bar{H}_{1R} - \bar{H}_{1E})\, d(1/T)}{2{,}3\ R} \qquad (2)$$

în care:

m_1 este coeficientul de distribuţie al componentului 1, concentraţiile din care se calculează fiind exprimate în % moli;

$\bar{H}_{1R} - \bar{H}_{1E}$ — căldura parţială molară la transferul componentului 1 din soluţia de extract în aceea de rafinat.

Această relaţie este evident valabilă şi în cazul extracţiei cu doi solvenţi. În cazul condiţiilor de diluţie infinită, soluţia de extract se identifică cu aceea la diluţie infinită în solventul principal (S), iar soluţia de rafinat cu aceea la diluţie infinită în solventul secundar (s) şi ca atare ecuaţia (2) devine:

$$d \log \frac{\gamma_{1_s}^0}{\gamma_{1_S}^0} = d \log m_1^0 = \frac{(\bar{H}_{1_s}^0 - \bar{H}_{1_S}^0)\, d(1/T)}{2{,}3\ R} \qquad (3)$$

în care termenii au aceeaşi semnificaţie ca în ecuaţia (2), cu diferenţa că se referă la diluţie infinită.

Scriind ecuaţia (3) pentru componenţii 1 şi 2 din

Tabela 1

MĂRIMI LA DILUŢIE INFINITĂ [2, 5]

Coeficienţi de activitate (γ^0)	−20°C	−25°C	−30°C
Hexan în SO_2	48	55	67
Benzen în SO_2	1,3	1,4	1,5
Benzen în heptan	1,5	1,55	1,61
Selectivitatea separării benzenului de hexan, cu SO_2-heptan (β^0)	55,4	60,9	72

două serii omoloage diferite și scăzînd relațiile obținute una din cealaltă, rezultă ecuația care exprimă variația selectivității de grupă la diluție infinită cu temperatura:

$$d \log \frac{m_1^0}{m_2^0} = d \log \beta^0 =$$

$$= \frac{(\bar{H}_{1_s}^0 - \bar{H}_{1_S}^0) - (\bar{H}_{2_s}^0 - \bar{H}_{2_S}^0)\ d\ (1/T)}{2{,}3\ R} =$$

$$= \frac{\Sigma \bar{H}^0\ d\ (1/T)}{2{,}3\ R} \qquad (4)$$

în care:

β^0 este selectivitatea de grupă la diluție infinită, la separarea componentului 1 de 2, din serii omoloage diferite;

$\Sigma \bar{H}^0$ — diferența dintre căldurile parțial molare la diluție infinită care intervin la transferul componenților 1 și 2 din solventul principal în acela secundar.

În cazul în care log β^0 variază liniar cu $1/T$, ecuația (4) se poate integra sub forma:

$$\log \frac{\beta_2^0}{\beta_1^0} = \frac{\Sigma \bar{H}^0}{2{,}3\ R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad (5)$$

unde β_1^0 și β_2^0 sînt selectivitățile la temperaturile T_1 și T_2.

Pe baza datelor din tabela 1 se poate arăta că log β^0 variază liniar cu $1/T$ la separarea hidrocarburilor benzenice de cele parafinice cu același număr de atomi de carbon în moleculă, solvenții folosiți fiind bioxidul de sulf și heptanul, iar domeniul de temperaturi — 20 la — 30°C.

Aplicînd ecuația (5) pentru acest caz, se obține $\Sigma \bar{H}^0 = 3\,200$ cal/g mol. Această valoare relativ mică arată că nu este de așteptat o modificare substanțială a principalelor criterii ale procesului de extracție prin variația temperaturii.

După cum se vede din ecuația (4), $\Sigma \bar{H}^0$ este alcătuit din termeni care reprezintă călduri parțial molare în sisteme binare. De aceea, valoarea lui $\Sigma \bar{H}^0$ poate fi calculată și pe o cale diferită de aceea arătată, și anume din căldurile de amestecare parțial molare în sisteme binare, la diluție infinită, deduse din variația cu temperatura a coeficienților de activitate γ^0. Spre exemplu se va calcula mai jos valoarea $\Sigma \bar{H}^0$ la separarea benzenului de hexan cu bioxid de sulf și heptan.

Variația cu temperatura a lui γ^0 este dată de ecuația:

$$\frac{d \log \gamma_i^0}{d\ (1/T)} = \frac{\Delta \bar{H}_i^0}{2{,}3R}, \qquad (6)$$

în care $\Delta \bar{H}_i^0$ este căldura de amestecare parțial molară a componentului i, la diluție infinită.

Dacă log γ^0 variază liniar cu $1/T$, atunci ecuația (6) se poate integra sub forma:

$$\log\ \gamma_{i_2}^0 - \log\ \gamma_{i_1}^0 = \frac{\Delta \bar{H}_i^0}{2{,}3\ R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \qquad (7)$$

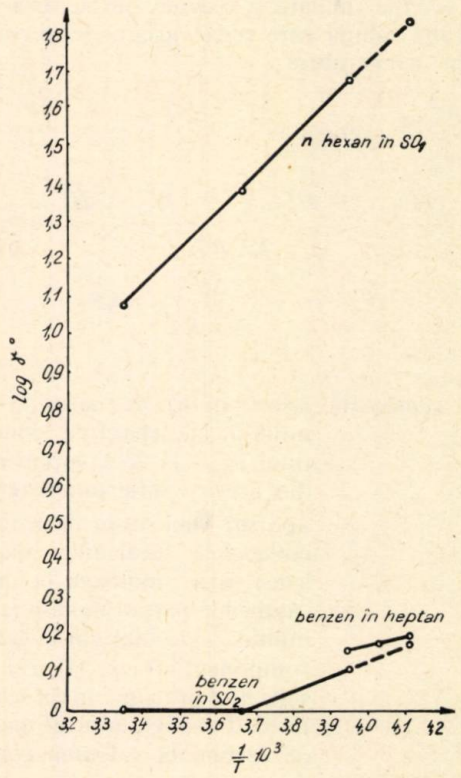


Fig. 2. Variația logaritmilor coeficienților de activitate a benzenului și *n*-hexanului la diluție infinită în *n*-heptan, cu inversul temperaturii absolute.

Pentru benzen și hexan la diluție infinită în bioxid de sulf și pentru benzen la diluție infinită în heptan, log γ_i^0 variază liniar cu $1/T$ (fig. 2), și ca atare se poate aplica ecuația (7).

Valorile obținute pentru $\Delta \bar{H}_i^0$ din figura 2 sînt următoarele:

Sistemul	$\Delta \bar{H}_i^0$, cal/g mol
Hexan în SO_2	4430
Benzen în SO_2	1740
Benzen în heptan	880
Hexan în heptan	0 (sistem ideal)

Înlocuind aceste cifre în ecuația (4), se obține pentru $\Sigma \bar{H}^0$ o valoare de 3 550 cal/g mol, în bună concordanță cu aceea rezultată din ecuația (5), de 3 200 cal/g mol.

Este de relevat faptul că valoarea $\Sigma \bar{H}^0$ calculată este valabilă pentru orice pereche de termeni din seriile omoloage respective, cu același număr de atomi de carbon în moleculă.

2. Efectul numărului de atomi de carbon din moleculă asupra selectivității de serie

Integrînd ecuația (3) sub formă generală, scrisă pentru un component n dintr-o serie omoloagă oarecare, se obține:

$$\log m_n^0 = \frac{\bar{H}_{n_s}^0 - \bar{H}_{n_S}^0}{2{,}3\ RT} + I_n^0 \qquad (8)$$

Scriind și pentru componentul $n+1$ al aceleiași serii o ecuație similară și scăzînd din aceasta ecuația (8), rezultă relația care redă variația selectivității de serie cu temperatura:

$$\log \frac{m^0_{n+1}}{m^0_n} = \log \sigma^0 = \frac{(\bar{H}^0_{n+1,s} - \bar{H}^0_{n+1,S}) - (\bar{H}^0_{n,s} - \bar{H}^0_{n,S})}{2{,}3\ RT} + \Delta i^0 = \frac{\Delta \bar{h}^0}{2{,}3\ RT} + \Delta i^0 \qquad (9)$$

în care:

σ^0 reprezintă selectivitatea de serie la diluție infinită la separarea componentului $(n+1)$ de componentul (n) din aceeași serie omoloagă;

$\Delta \bar{h}^0$ — aportul unui atom de carbon din moleculele termenilor unei aceleiași serii omoloage la diferența căldurilor parțial molare la diluție infinită, care intervin la transferul componenților n și $n+1$ din solventul principal în cel secundar;

Δi^0 — în mod analog, aportul unui atom de carbon la valoarea constantei de integrare.

Dacă se scrie ecuația (3) pentru doi termeni succesivi ai unei serii omoloage, se integrează între temperaturile T_1 și T_2 și se scad relațiile obținute, rezultă:

$$\log \frac{\left(\frac{m^0_{n+1}}{m^0_n}\right)_{T_2}}{\left(\frac{m^0_{n+1}}{m^0_n}\right)_{T_1}} = \log \frac{\sigma^0_{T_2}}{\sigma^0_{T_1}} = \frac{\Delta \bar{h}^0}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (10)$$

Ecuația (10) este de fapt ecuația (9) scrisă între limitele T_2 și T_1.

Din ecuația lui Alders (1), scrisă pentru doi termeni succesivi ai unei serii omoloage, se poate deduce relația:

$$\log \frac{m^0{}_{n+1}}{m^0{}_n} = \log \sigma^0 = -b \qquad (11)$$

Scriind ecuația (11) pentru temperaturile T_2 și T_1, și scăzînd relațiile respective, se obține:

$$\log \frac{\sigma^0_{T_2}}{\sigma^0_{T_1}} = b_{T_1} - b_{T_2} \qquad (12)$$

Egalînd ecuațiile (10) și (12), rezultă relația dintre $\Delta \bar{h}^0$ și selectivitățile de serie la două temperaturi:

$$\log \frac{\sigma^0_{T_2}}{\sigma^0_{T_1}} = \frac{\Delta \bar{h}^0}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = b_{T_1} - b_{T_2} \qquad (13)$$

Într-o lucrare anterioară a autorilor [3], s-a arătat că la separarea cu furfurol și heptan, selectivitățile de serie la diluție infinită (care, după cum se știe, sînt aceleași pentru toate seriile omoloage de hidrocarburi) au valorile:

Temperatura, °C	log σ^0
40	— 0,086
70	— 0,080

Cu ajutorul acestor date, se calculează din ecuația (13) pentru $\Delta \bar{h}^0$ o valoare = — 96 cal/at. carbon.

Valoarea este negativă, deoarece $m^0_{n+1} < m^0_n$ și ca atare $(\bar{H}^0_{n,s} - \bar{H}^0_{n,S}) > (\bar{H}^0_{n+1,s} - \bar{H}^0_{n+1,S})$.

Dacă se consideră temperatura medie la care s-a calculat $\Delta \bar{h}^0$ (55°C) și valoarea corespunzătoare la această temperatură pentru log σ^0 (—0,083), din ecuația (9) rezultă $\Delta i^0 = -0{,}0188$.

Ecuația (9) arată că scăderea temperaturii duce la înrăutățirea selectivității de serie (valori negative pentru log σ^0 mai mari), în concordanță cu datele experimentale.

În cazul extracției cu bioxid de sulf-heptan, nu dispunem de valorile log σ^0 la diferite temperaturi, pentru a putea aplica ecuațiile (13) și (9). Într-o altă lucrare a autorilor [1a], se arată însă că pentru diluție finită, constanta Δi are o valoare mică de — 0,011. Dacă se admite aceeași valoare și pentru diluție infinită, din ecuația (9) rezultă pentru log $\sigma^0 = -0{,}1$ (fig. 1), $\Delta \bar{h}^0 = -101$ cal/atom de carbon.

Avînd în vedere valoarea relativ mică a lui Δi^0, în mod aproximativ se poate scrie:

$$\log \frac{m^0_{n+1}}{m^0_n} = \log \sigma^0 = -b \simeq \frac{\Delta \bar{h}^0}{2{,}3\ RT} \qquad (14)$$

Din ecuația (14) rezultă relațiile:

$$\frac{\log \sigma^0_{T_2}}{\log \sigma^0_{T_1}} \simeq \frac{T_1}{T_2} \quad \text{sau} \quad T \log \sigma^0_T \simeq const., \qquad (15)$$

adică produsul dintre temperatura absolută și logaritmul selectivității de serie la diluție infinită este aproximativ constant.

3. Constantele «b» și «a» din ecuația lui Alders

Ecuațiile (9) și (11), respectiv (14) exprimă semnificația constantei «b».

Din ecuația (9) se observă că termenii din care se compune $\Delta \bar{h}^0$ reprezintă de fapt călduri parțial molare de amestecare la diluție infinită, în sisteme binare. Acest fapt oferă posibilitatea calculării uneia din căldurile parțial molare, celelalte fiind cunoscute cu ajutorul valorii $\Delta \bar{h}^0$ obținută din ecuația (10) respectiv (14). Așa, de exemplu, considerînd separarea termenilor seriei de hidrocarburi parafinice, cu perechile de solvenți bioxid de sulf-heptan și furfurol-heptan, se calculează valorile din tabela 2 pentru căldurile parțial molare la diluție infinită în solventul principal pornind de la o căldură cunoscută pentru fiecare solvent (căldurile respective în solventul secundar, evident, sînt zero pentru această serie omoloagă).

Pentru seria parafinică, căldurile parțial molare de amestecare la diluție infinită în solvenți principali (polari), în limite relativ restrînse de temperatură,

Tabela 2

Solventul principal	Limitele de temperaturi, °C	Călduri parțial molare de amestecare în solvenții polari cal/g mol		
		n-hexan	*n*-heptan	*n*-octan
Bioxid de sulf	—20;—25	4 430*	4 531	4 632
Furfurol	40; 70	2 340**	2 436***	2 532

* Calculată pe baza datelor din tabela 1 [2].
** Din datele lui D e a l [2], rezultă pentru *n*-hexan o valoare ceva mai mare de 2 500 cal/g mol, față de cifra de mai sus, de 2 340 cal/g mol.
*** Calculată pe baza relațiilor lui P i e r o t t i [5] și prezentat într-o lucrare anterioară a autorilor [3].

variază liniar cu numărul de atomi de carbon din moleculele acestor hidrocarburi.

Pentru alte serii omoloage, deoarece căldurile parțial molare în solventul secundar sînt diferite de zero, nu se poate aprecia dacă va exista o variație liniară a căldurilor parțial molare în solvenții principali, cu numărul de atomi de carbon ale hidrocarburilor considerate.

Exprimarea în mărimi termodinamice a valorii constantei « *a* » din ecuația lui Alders se poate obține egalînd ecuația (1) cu (8):

$$a = \frac{\bar{H}^0_{n,s} - \bar{H}^0_{n,S}}{2{,}3\,RT} + bn + I^0_n \qquad (16)$$

și ținînd cont de ecuațiile (11) și (9).

Totodată, această relație oferă posibilitatea calculării constantei I^0_n. Aceasta s-a calculat pentru seria parafinică, căldurile parțial molare la diluție infinită, precum și valorile constantelor « *b* » pentru solvenții bioxid de sulf-heptan și furfurol-heptan fiind redate anterior.

Tabela 3

Solventul principal	Temperatura, °C	« *a* » pentru seria parafinică	Valoarea constantei I^0_n		
			n-hexan	*n*-heptan	*n*-octan
Bioxid de sulf	—25	—1,15 (fig. 1)	2,150	2,139	2,128
Furfurol	55	—0,78 [3]	0,284	0,265	0,247

4. Ecuația dreptei care leagă primii termeni din seriile alchilaromatice

După cum se știe [3, 4, 5], primii termeni din seriile alchilaromatice (monociclice, biciclice, triciclice etc.) se situează pe o linie dreaptă (fig. 1). Ecuația acestei drepte poate fi scrisă astfel:

$$\log m^0 = a_p + cn, \qquad (17)$$

în care:

m^0 reprezintă coeficientul de distribuție al primilor termeni din seriile alchilaromatice;
a_p — constanta « a » din ecuația lui Alders pentru seria omoloagă a parafinelor;
c — o constantă, caracteristică perechilor de solvenți folosiți;
n — numărul de atomi de carbon din moleculele primilor termeni ai seriilor omoloage de hidrocarburi aromatice.

Pentru coeficientul de distribuție al naftalinei (m^0_N) și al benzenului (n^0_B), ecuația (17) se poate scrie sub forma:

$$\log m^0_N = a_p + 10c$$
$$\log m^0_B = a_p + 6c$$

Prin scăderea acestor ecuații rezultă:

$$\log \frac{m^0_N}{m^0_B} = \beta^0_{N,B} = 4c \qquad (18)$$

în care $\beta^0_{N,B}$ este selectivitatea de grupă la separarea naftalinei de benzen.

Coeficienții de distribuție m^0_N și m^0_B pot fi definiți și conform ecuației lui Alders (1), pentru seriile omoloage respective:

$$\log m^0_N = a_N - 10b$$
$$\log m^0_B = a_B - 6b$$

în care a_N și a_B sînt constantele « *a* » din ecuația (1) pentru seriile alchilnaftaline și alchilbenzeni.

Prin scăderea acestor ecuații se obține:

$$\log \frac{m^0_N}{m^0_B} = \log \beta^0_{N,B} = a_N - a_B - 4b \qquad (19)$$

Pe de altă parte, ecuația (8) se poate scrie, de asemenea, pentru naftalină și benzen, prin scăderea relațiilor respective, rezultînd:

$$\log \frac{m^0_N}{m^0_B} = \log \beta^0_{N,B} =$$
$$= \frac{(\bar{H}^0_{N,s} - \bar{H}^0_{N,S}) - (\bar{H}^0_{B,s} - \bar{H}^0_{B,S})}{2{,}3\,RT} +$$
$$+ (I^0_N - I^0_B) \qquad (20)$$

în care entalpiile parțial molare în sisteme binare se referă la naftalină și benzen, la diluție infinită în solvenții respectivi.

Egalînd ecuațiile (18), (19) și (20) și rearanjînd relația obținută, rezultă:

$$c = \frac{\log \beta^0_{N,B}}{4} = \frac{a_N - a_B - 4b}{4} =$$
$$= \frac{(\bar{H}^0_{N,s} - \bar{H}^0_{N,S}) - (\bar{H}^0_{B,s} - \bar{H}^0_{B,S})}{4 \times 2{,}3\,RT} +$$
$$+ \frac{(I^0_N - I^0_B)}{4}. \qquad (21)$$

Această ecuație exprimă în mărimi termodinamice valoarea constantei « *c* » din ecuația (17).

Din figura 1 se pot determina valorile:

$$\log m^0_N = 0{,}84$$
$$\log m^0_B = 0{,}04$$
$$a_N = 1{,}85$$
$$a_B = 0{,}65$$
$$b = 0{,}1$$

iar din ecuația (18) rezultă $\log \beta^0_{N,B} = 0{,}8$.

Introducînd aceste valori în ecuația (21) rezultă:

$$c = \frac{0,8}{4} = \frac{1,85 - 0,65 - 4 \times 0,1}{4} = 0,2.$$

Prin urmare ecuația (17) se poate scrie sub forma:

$$\log m^0 = 0,2n - 1,15$$

Din ecuațiile prezentate anterior se poate constata că principalele caracteristici ale procesului de extracție (selectivitate, coeficient de distribuție), la diluție infinită în perechea de solvenți folosită, pot fi exprimate în funcție de constantele a_p, b și c.

Logaritmul selectivității de grupă (pentru același număr de atomi de carbon în moleculă), la separarea hidrocarburilor benzenice de cele parafinice ($\beta^{0\prime}$), a aromaticelor tetraciclice de cele triciclice, triciclice de biciclice sau biciclice de monociclice ($\beta^{0\prime\prime}$), devine:

$$\log \beta^{0\prime} = 6(b + c) \text{ și } \log \beta^{0\prime\prime} = 4(b + c) \qquad (22)$$

$\beta^{0\prime\prime}$ este în toate cazurile menționate același, deoarece primii termeni ai seriilor omoloage de hidrocarburi aromatice sînt diferențiați de fiecare dată cu patru atomi de carbon.

Selectivitatea de serie poate fi exprimată atît prin constanta b ($\log \sigma^0 = -b$), cît și prin mărimea ΔN [3, 6], (diferența numărului de atomi de carbon dintre două serii omoloage la o selectivitate de grupă egală cu unitatea). Mărimea ΔN pentru cazurile examinate, se poate scrie astfel:

$$\Delta N' = \frac{6(b + c)}{b} \text{ și } \Delta N'' = \frac{4(b + c)}{b} \qquad (23)$$

După cum se știe, puterea de solvire depinde de coeficientul de distribuție al hidrocarburilor mai solubile din seriile de separat, în solventul polar. În cazul seriilor omoloage aromatice, alegînd drept criteriu al puterii de solvire coeficientul de distribuție al hidrocarburii care conține un singur metil în moleculă din seria respectivă, acest coeficient se poate defini astfel:

$$\log m^0 = a_p + xc - b \qquad (24)$$

în care x este o constantă egală cu 6 pentru seria benzenică, cu 10 pentru aceea naftalenică, cu 14 pentru aceea antracenică etc.

Ecuațiile (22), (23) și (24) arată că o valoare mare a constantei c determină o selectivitate de grupă și de serie mare, precum și un coeficient de distribuție ridicat. Cu cît constanta a_p are o valoare mai ridicată, și coeficientul de distribuție este mai favorabil. În ceea ce privește constanta b, mărirea valorii acesteia determină, pe de o parte, mărirea selectivității de grupă, dar pe de altă parte duce la micșorarea coeficientului de distribuție și a selectivității de serie.

Față de cele arătate, este indicat să se aleagă perechi de solvenți care să realizeze valori ridicate pentru a_p și c și valori ceva mai scăzute pentru b, deoarece selectivitatea de serie și coeficientul de distribuție sînt factorii care afectează în cea mai mare măsură costul procesului de extracție.

În ceea ce privește influența temperaturii asupra constantelor menționate, scăderea acesteia determină o scădere a lui a_p și o creștere pentru b și c* [3], ceea ce duce la repercusiunile cunoscute asupra selectivității de grupă și de serie și asupra coeficienților de distribuție. Deci, există posibilitatea găsirii unor temperaturi corespondente la care fie constanta a_p, fie b, fie c să devină egale pentru diferite perechi de solvenți. Deoarece temperaturile corespondente se referă de fiecare dată numai la una din aceste constante, este evident că prin variația temperaturii nu se pot obține aceleași caracteristici ale procesului de extracție pentru perechile de solvenți care pot veni în considerație.

Bibliografie

1. Alders, L. Liquid-Liquid Extraction, Theory and Laboratory Practice Elsevier, Netherland, 1959.
1a. Bogdan, M. și Grigoriu, D. Lucrare în curs de publicare.
2. Deal, C. H. și Derr, L. E. În: I.E.C., 3 (4) oct. 1964, p. 394.
3. Grigoriu, D. și Bogdan, M. Unele aspecte ale procesului de extracție rezultate din selectivitatea de grupă și de serie a solvenților selectivi. Lucrare prezentată la Sesiunea științifică a I.C.P.T., sept. 1967.
4. Grigoriu, D. Teză de doctorat, I.P.G.G., București, iun. 1967.
5. Pierotti, J. G., Deal, C. H. și Derr, L. E. În: I.E.C.51, nr. 1, 1959, p. 95.
6. Treybal, E. R., Liquid Extraction, McGraw-Hill, New-York, 1963, p. 43, 107.

---

* În general, b este mai mult afectat de temperatură decît c. Așa, de exemplu, în cazul solvenților furfurol-heptan, scăderea temperaturii de la 70 la 40°C mărește b cu 7,5%, pe cînd c crește numai cu 5% [3].

Gabriela Nicolau şi D. Nistor

COMPUŞI DE INCLUZIUNE AI TIOUREEI CU VITAMINA A

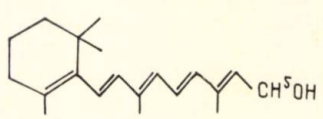
Compuşii de incluziune ai tioureei (aducţi) sînt combinaţii moleculare cristaline formate din doi componenţi: tioureea şi un alt compus organic inclus în reţeaua cristalină a tioureei. Între cei doi componenţi există un raport constant. Formarea compuşilor de incluziune este determinată de factori sterici: forma şi dimensiunile cavităţilor trebuie să concorde cu cea a moleculelor incluse.

Tioureea cristalizează în compuşi de incluziune sub formă de prisme hexagonale, avînd cavităţi în formă de canale cu diametrul interior cuprins între 6,5 şi 7,5 Å. O moleculă va putea forma compuşi de incluziune cu tioureea dacă diametrul ei transversal este mai mic decît al canalului tioureei, dar totuşi suficient de mare pentru a permite legarea moleculei prin forţe Van der Waals de moleculele înconjurătoare de tiouree. În afară de diametrul moleculei incluse, mai intervine şi lungimea ei. O moleculă mai lungă va fi înconjurată de un număr mai mare de molecule de tiouree şi, în consecinţă, compusul de incluziune format va fi mai stabil. Astfel se explică faptul că molecule ca hidrocarburile liniare, care au un diametru transversal de numai 4,1 Å, nu formează aducţi cu tioureea. În schimb, compuşi cu structură ramificată sau ciclică vor forma aducţi cu atît mai stabili, cu cît gradul de compactizare al cristalelor va fi mai mare.

Una dintre aplicaţiile importante ale compuşilor de incluziune o constituie stabilizarea unor substanţe prin includerea lor în reţeaua cristalină a componentului de închidere.

În această lucrare se prezintă obţinerea unor compuşi de incluziune ai tioureei cu vitamina A şi cu esterii săi acetic şi palmitic. Deşi tehnologia obţinerii vitaminei A din produse naturale, precum şi sinteza ei sînt rezultatul unui mare număr de cercetări efectuate în acest domeniu, obţinerea ei în stare pură implică procese complexe şi costisitoare, iar stabilizarea vitaminei A faţă de acţiunea oxidantă a aerului nu a putut fi rezolvată în mod mulţumitor [1—5].

Diametrul transversal al moleculei vitaminei A şi al esterilor ei se încadrează în limitele ce permit din punct de vedere teoretic includerea în reţeaua cristalină a tioureei. Pe de altă parte, existenţa unei catene ramificate grefate pe ciclu îi conferă moleculei de vitamină A şi mai ales esterilor ei lungimea necesară pentru asigurarea stabilităţii compuşilor de incluziune cu tioureea.

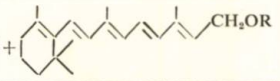


Obţinerea compuşilor de incluziune s-a făcut din concentrate de acetat şi de palmitat de vitamină A ce conţineau 1.000.000 U.I./g, precum şi cu vitamină A, pe care am obţinut-o prin saponificarea acetatului de vitamină A cu hidroxid de potasiu în mediu alcoolic.

Compuşii de incluziune au cristalizat prin tratarea cu soluţii saturate de tiouree în alcool metilic sau în acetonă a vitaminei A sau a esterilor ei. Cristalizarea a avut loc spontan din soluţiile în acetonă, în timp ce din soluţiile în alcool metilic, cristalizarea a avut loc după 24 ore. Cristalele de aduct, de forma unor plăcuţe hexagonale caracteristice, au fost identificate prin cercetarea la microscop a formei cristalelor şi a comportării lor la descompunere cu apă. Am aplicat o reacţie de culoare cunoscută, de identificare a vitaminei A (coloraţia violetă dată de vitamina A şi esterii ei cu H_2SO_4 conc.), la identificarea cristalelor de aduct. Deoarece tioureea nu se colorează cu acidul sulfuric, se observă la microscop colorarea treptată a cristalelor de aduct la tratarea lor cu acid sulfuric, pe măsură ce componentul inclus (vitamina A sau esterii ei) este pus în libertate. S-au determinat de asemenea temperaturile de disociere şi de topire ale cristalelor de aduct. Temperatura de disociere este o constantă determinată de natura componentului inclus şi dă indicaţii asupra stabilităţii compusului de incluziune. Din datele trecute în tabela I se vede că cu creşterea lungimii moleculei incluse, creşte şi temperatura de disociere. Temperatura de topire este independentă de componentul inclus şi egală pentru toţi aducţii tioureei (180°). Aceasta este şi temperatura de topire a tioureei pure. De asemenea s-a determinat gravimetric raportul în greutate dintre tiouree şi componentului inclus, obţinîndu-se un

raport practic constant între componenți, cu un exces de tiouree în cristale (tabela 1).

Tabela 1

COMPUȘI DE INCLUZIUNE TIOUREE + 

R	color. H_2SO_4	Temperatura de disociere	Temperatura de topire	Raport (g) tiouree/ comp. incl.
H	+	128—131°	179°	3,5/1
$CO.CH_3$	+	156—159°	180°	3,6/1
$CO(CH_2)_{14}.CH_3$	+	165—167°	180°	3,2/1

Identificarea și dozarea vitaminei A și a esterilor ei s-a făcut spectrofotometric. În prealabil s-a verificat că produșii prezintă maximul de absorbție la 328 mμ (lungimea de undă caracteristică pentru vitamina A și esterii ei [6,7], și că prezența tiourei nu modifică spectrul vitaminei A (figura 1).

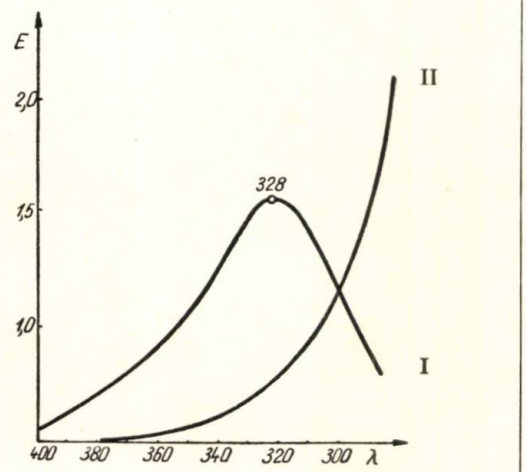


Fig. 1: I — vitamina A;
II — tiouree.

Apoi s-a dozat vitamina A prin determinarea extincțiilor la 328 mμ. Rezultatele obținute sînt trecute în tabela 2 din care reiese că raportul între tiouree și vitamina A din aduct, calculat pe baza dozării spectrofotometrice a vitaminei A concordă cu raportul determinat gravimetric prin descompunerea cu apă a aducților și determinarea componentului inclus, insolubil în apă.

Tabela 2

DOZAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A VITAMINEI A ȘI A ESTERILOR EI

Compusul dozat	% mg vit. A	Raport (g) tiouree/vit. A
Acetat de vitamina A	8,20	—
Palmitat de vitamina A	8,81	—
ADUCT tiouree + acetat de vitamina A	2,86	3,6/1
ADUCT tiouree + palmitat de vitamina A	3,01	3,2/1
ADUCT tiouree + vitamina A	2,76	3,6/1
Tiouree (martor)	0	—

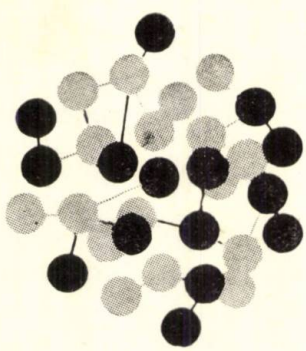
$$\text{mg vit. A} = 0{,}549\ \frac{E_{328}}{C}$$

Concordanța dintre raporturile între componenți determinate gravimetric și spectrofotometric indică faptul că practic întreaga cantitate de component inclus în tiouree este formată din vitamină A (sau din esterii ei), care a putut deci să fie extrasă pe această cale din concentratele vitaminice cu care s-a lucrat.

Faptul că vitamina A și esterii săi se stabilizează prin formare de compuși de incluziune cu tioureea reiese din compararea valorilor extincției unei soluții proaspete de palmitat de vitamină A $E_{325}^{0,1\%} = 1{,}5$, cu cea a unei soluții de palmitat de vitamină A din cristale de aduct vechi de 6 luni: $E_{325}^{0,1\%} = 1{,}25$.

Bibliografie

1. Karrer, P. În: Helv. Chimica Acta **17**, 1934, p. 1925.
2. Heilbron, I. și Weedon, B. C. În: Bull. Soc. Chim. France 1958, p. 83.
3. Pommer, H. În: Angew. Chem. **72**, 1960, p. 811.
4. Dugay, R. E. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 114.
5. Pat. Japonez. Nr. 234651 din 21.02.1962.
6. Groot, E. H. În: Rec. Trav. Chim. **68**, 1949, p. 185.
7. Magiarelli, E. și Gogemi, G. În: Bull. Chim. Farm. **100**, 1961, p. 758.



M. A. Zugrăvescu şi P. Gh. Zugrăvescu

METODĂ NOUĂ

PENTRU DETERMINAREA *N*-METIL-1-NAFTILCARBAMATULUI. DETERMINAREA ÎN PRODUSE CONDIŢIONATE

Metoda recomandată de autori [1] pentru determinarea produsului tehnic *N*-metil-1-naftilcarbamat poate fi aplicată şi în cazul produselor condiţionate utilizate pe scară largă ca insecticide. Pentru aceasta trebuie să se ţină seama de faptul că produsele condiţionate conţin o serie de ingredienţi, care pot influenţa, sub aspect analitic, determinarea.

Mijloacele uzuale de condiţionare a acestui produs le constituie pulberile de prăfuit cu un conţinut mediu de pînă la 10—15% substanţă activă, ingredienţi minerali, precum şi pulberile umectabile cu un conţinut de minimum 50% substanţă activă şi diverşi ingredienţi inactivi şi tensioactivi.

Aceşti ingredienţi asigură dispersarea şi stabilitatea, condiţii care fac posibilă aplicarea insecticidului. În determinarea chimică a substanţei active trebuie să se aibă în vedere ca aceşti ingredienţi să nu fie atacaţi de reactivii utilizaţi, influenţînd în acest fel precizia şi exactitatea metodei.

Metoda aplicată în cazul produselor condiţionate se bazează pe acelaşi principiu ca cea aplicată în cazul determinării *N*-metil-1-naftilcarbamatului tehnic şi constă în tratarea produsului cu acid clorhidric concentrat, rezultînd prin hidroliză acidă clorhidratul de metilamină, care prin alcalinizare pune în libertate metilamină, ce se determină titrimetric [1].

Aparatura folosită este cea utilizată la determinarea produsului tehnic [1].

Modul de lucru

Într-un balon de fierbere de 250 ml, cu fund rotund şi prevăzut cu şlif, se cîntăresc cu precizie următoarele cantităţi de produs, în funcţie de forma de condiţionare:

— pentru pulbere de prăfuit cu 10% substanţă activă 2,0—2,2 g
— pentru pulbere umectabilă cu 50% substanţă activă 0,48—0,51 g

Se adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat şi se ataşează balonul la refrigerent. Amestecul se refluxează puternic timp de o oră. După răcire, se spală refrigerentul cu o cantitate mică de apă, apoi soluţia se transferă în vasul aparatului de antrenare, în care s-au adăugat înainte 95 ml hidroxid de sodiu 40%. Antrenarea durează o oră, în care timp se colectează aproximativ 200 ml distilat în 100 ml acid boric 2% cu indicator.

Metilamina reţinută de soluţia de acid boric se titrează cu acid clorhidric 0,1 M pînă la culoarea iniţială a soluţiei. Determinarea se face în paralel cu o probă-martor efectuată cu reactivii şi adaosurile de condiţionare în proporţia în care se află acestea în produsul condiţionat.

Calcularea rezultatului se face după relaţia:

$$\%\ \text{}N\text{-metil-1-naftilcarbamat} = \frac{(V_1 - V_2)f}{G} \times \frac{201{,}2 \times 100}{10\,000} = \frac{(V_1 - V_2)f}{G} \times 2{,}012,$$

în care:

V_1 reprezintă mililitri HCl 0,1 N utilizaţi la titrarea probei;
V_2 — mililitri HCl 0,1 N utilizaţi la titrarea probei martor;
f — factorul soluţiei apoase de HCl 1,0 N;
G — greutatea în grame a probei luate în lucru;
201,2 — greutatea moleculară a *N*-metil-1-naftilcarbamatului.

Rezultate şi discuţii

În tabela 1 sînt redate rezultatele obţinute, aplicînd metoda descrisă, pe pulberi de prăfuit conţinînd circa 10% *N*-metil-1-naftilcarbamat şi restul talc sau caolină. În cazul produselor cu conţinut redus de substanţă activă se observă că eroarea relativă este de maximum 1,5%. Abaterea maximă procentuală faţă de conţinutul iniţial se ridică la ± 0,15%.

Tabela 1

Probă, g	*N*-metil-1-naftilcarbamat conţinut, g	%	determinat, g	%	Eroare absolută	Eroare relativă, %
2,1966	0,2078	9,46	0,2108	9,59	0,0030	1,4
2,1956	0,2077	9,46	0,2080	9,47	0,0003	0,2
2,1995	0,2081	9,46	0,2051	9,32	0,0030	1,4
2,2007	0,2082	0,46	0,2068	9,39	0,0014	0,7
1,7690	0,1673	9,34	0,1680	9,49	0,0007	0,4
2,1969	0,2078	9,46	0,2109	9,59	0,0031	1,5
2,1938	0,2180	9,93	0,2161	9,85	0,0019	0,8
2,1916	0,2073	9,46	0,2046	9,33	0,0027	1,2

Tabela 2 redă rezultatele obţinute pentru pulberi umectabile cu circa 50% substanţă activă, în care caz erorile relative nu depăşesc 0,5%.

Încercările s-au efectuat pe două tipuri de probe, şi anume: tipul A, care conţine *N*-metil-1-naftilcarbamat şi agenţi tensioactivi pe bază de β-naftalinsulfonat de sodiu şi pe bază de produs de condensare a unui acid naftalinsulfonic cu formaldehidă şi tipul B, care conţine în plus şi caolină.

Abaterea procentuală maximă față de conținutul inițial se ridică în acest caz la $\pm$ 0,25% (tabela 2).

Tabela 2

Proba tip	Probă, g	*N*-metil-1-naftiltcarbamat				Eroare absolută	Eroare relativă, %
		conținut, g	%	determinat, g	%		
A	0,5058	0,2397	47,39	0,2399	47,43	0,0002	0,08
B	0,5058	0,2378	47,29	0,2368	47,09	0,0010	0,4
A	0,5003	0,2371	47,39	0,2359	47,15	0,0012	0,5
B	0,5034	0,2381	47,29	0,2371	47,09	0,0010	0,4
B	0,5032	0,2380	47,29	0,2390	47,49	0,0010	0,4
B	0,4986	0,2358	47,29	0,2368	47,49	0,0010	0,4
B	0,4991	0,2361	47,29	0,2368	47,44	0,0007	0,3

Erorile mai mari rezultate în cazul determinărilor pe pulberi de prăfuit 10% se datoresc pe de o parte faptului că se lucrează cu concentrații mai mici, iar pe de altă parte faptului că substanța activă conținută se află în prezența unei mari cantități de ingredient ceea ce îngreuiază determinarea.

Adaosurile de condiționare au avut influență și asupra valorilor obținute pentru probele martor. S-a observat că în cazul pulberilor de prăfuit cu caolin, rezultatul obținut pentru proba-martor este mai mare decît cel obținut în cazul probei cu talc.

Pentru cazul în care nu se cunosc componenții produsului condiționat și proporția în care se află aceștia, determinarea propriu-zisă va fi precedată de o extracție cu cloroform (2) (3) în aparat Soxhlet. În acest caz se pornește de la aceleași cantități de produse condiționate cîntărite direct în cartușul de extracție. Durata unei extracții este de 4—5 ore, după care se scoate cartușul din extractor și se continuă încălzirea pînă ce tot solventul distilă în extractor. Dacă este necesar, se scoate apoi balonul și se ține cîteva minute pe baia de apă pentru a îndepărta complet solventul. Reziduul rămas în balon este supus hidrolizei acide după modul de lucru prezentat anterior.

Tabela 3

Probă, g	*N*-metil-1-naftilcarbamat				Eroare absolută	Eroare relativă, %
	conținut		determinat			
	g	%	g	%		
2,1913	0,2073	9,46	0,1981	9,04	0,0092	4,4
2,1916	0,2073	9,46	0,2016	9,19	0,0057	2,7
2,1995	0,2081	9,46	0,2051	9,32	0,0030	1,4
2,1977	0,2079	9,46	0,2131	9,69	0,0052	2,5
2,1950	0,2076	9,46	0,2004	9,13	0,0072	3,3
2,1969	0,2078	9,46	0,2109	9,59	0,0031	1,5
0,4991 (tip B)	0,2360	47,29	0,2394	47,96	0,0034	1,4
0,4991 (tip B)	0,2360	47,29	0,2404	48,16	0,0044	1,8
0,5313 (tip B)	0,2512	47,29	0,2557	48,12	0,0045	1,8

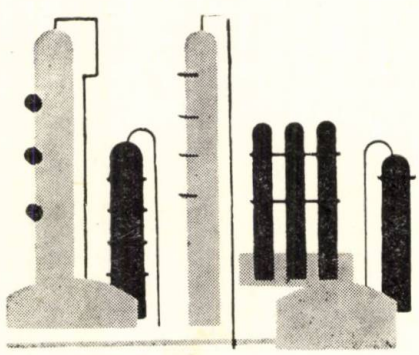
Rezultatele obținute prin aplicarea extracției prealabile a substanței active din produsele condiționate sînt redate în tabela 3. Abaterea procentuală maximă față de conținutul real se ridică la $\pm$ 0,4% pentru pulberile de prăfuit aproximativ 10% și $\pm$ 0,87% pentru pulberile umectabile aproximativ 50%.

Metoda de determinare prezentată trebuie însoțită de dozarea aminei libere (dacă aceasta există), aplicînd metoda titrării cu acid percloric în mediu de acid acetic, descrisă în cazul determinării *N*-metil-1-naftilcarbamatului tehnic [1].

În concluzie, rezultatele prezentate în lucrare, confirmă posibilitatea aplicării metodei la determinarea substanței active, *N*-metil-1-naftilcarbamat, din produse condiționate.

Bibliografie

1. Zugrăvescu, A. M. și Zugrăvescu, Gh. P. În: Rev. chim. **18**, nr. 7, 1967, p. 430.
2. Yuen, S. H. În: Analyst, 90, 1965, p. 569—571.
3. Kovacs, M. F. În: J. of AoAC, 50, nr. 3, 1967, p. 566.



I. Sîrbu şi I. Zamfir

COMPOZIŢIA SOLUŢIILOR APOASE DE ROZBENGAL MARCAT CU ^{131}IOD

S-a studiat compoziţia chimică a soluţiilor apoase de rozbengal marcat cu ^{131}J în vederea folosirii compusului în scopuri medicale.

Pentru separarea compuşilor secundari s-au utilizat metoda cromatografiei pe hîrtie şi electroforeza sub tensiune medie, iar pentru determinarea lor cantitativă analiza prin radioactivare.

Neconcordanţa rezultatelor analitice referitoare la compoziţia neunitară a rozbengalului se remarcă într-o serie de lucrări efectuate atît asupra produsului ca atare, cît şi asupra produsului marcat cu ^{131}J. Aceasta s-ar putea datora fie metodelor care diferă de la autor la autor, fie faptului că sub aceeaşi denumire au fost analizate probe de diferite provenienţe, care nu corespund adevăratului derivat halogenat-3′,4′,5′,6′-tetraclor-2,4,5,7-tetraiodfluoresceina. În general se remarcă un număr mare de componenţi secundari, care în majoritatea cazurilor nu au fost determinaţi calitativ şi cantitativ.

Din aceste considerente, informaţiile obţinute asupra diverselor produse prin cromatografie pe hîrtie [1—7], cromatografie pe coloană [5], spectrofotometrie [6, 8, 9—13], electroforeză sub tensiune înaltă [14] se limitează la produsele analizate şi nu pot fi generalizate.

Urmînd a fi folosit în scopuri medicale un produs de provenienţă « Serva », marcat cu ^{131}J prin schimb izotopic, după indicaţiile lui R. Henry [15], s-a efectuat un studiu asupra compoziţiei lui calitative şi cantitative prin cromatografie pe hîrtie, electroforeză sub tensiune medie şi analiză prin radioactivare.

Prin cromatografie pe hîrtie, rezultate optime s-au obţinut folosindu-se hîrtie Whatman 3, iar ca electrolit un amestec format din etanol 25% şi hidroxid de amoniu 5% (1:1), indicat de M. Asano şi colaboratorii [6]. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1.

Atît produsul marcat, cît şi cel nemarcat prezintă acelaşi număr de spoturi colorate. Activitatea în cazul cromatogramei produsului marcat nu indică prezenţa altor spoturi suplimentare colorate sau necolorate.

În cazul electroforezei, rezultate optime s-au obţinut folosind hîrtie Whatman 1 (care în prealabil a fost tratată cu HCl 2*n*) sub o tensiune de 360 V, electrolitul fiind o soluţie de carbonat de amoniu 0,05 M. Rezultatele sînt prezentate în tabela 2. Se poate constata că numărul componenţilor separaţi a crescut la 10 (ultimul fiind pus în evidenţă prin fluorescenţă în ultraviolet). Electroforeogramele produsului radioactiv prezintă acelaşi număr de componenţi ca şi ale celui neradioactiv, radioactivitatea fiind însă distribuită numai pe primii şapte componenţi. Timpul necesar pentru developare este de 8 ore, faţă de 18, cît este în cazul cromatografiei.

Deoarece, în aceste condiţii, iodul migrează în electrolit, neputînd fi determinat, el se determină separat, folosind ca electrolit un amestec de fosfat disodic şi acid citric cu pH = 5,6, condiţii în care după 10—15 min. iodul parcurge 3—4 cm, iar rozbengalul rămîne practic pe linia de start.

O estimare procentuală a componenţilor (din distribuţia radioactivităţii), în cazul separării lor cromatografice, ar fi eronată, deoarece, după cum se arată, componenţii nu sînt perfect separaţi. În consecinţă, s-ar putea exprima numai distribuţia activităţii pe spoturi şi nu pe componenţi. De asemenea

Tabela 1

VALORILE R_f ALE COMPONENŢILOR SEPARAŢI DIN ROZBENGAL NEMARCAT PE HÎRTIE WHATMAN 3

Spot	Compoziţia băii: Whatman 3 — 25% etanol + 5% NH_4OH — 18 ore R_f	Culoare Spot
1	0,00	violaceu
2	0,01	roşu-violet
3	0,20	roşu-violaceu
4	0,45	violet intens
5	0,59	roşu-violet
6	0,70	violaceu
7	0,90	violaceu

Tabela 2

REZULTATELE OBŢINUTE PRIN ELECTROFOREZĂ PE HÎRTIE W 3 TIMP DE 8 ORE

Spot	Culoare	Dist. în cm
1	violaceu	0 — 1,5
2	roşu-violaceu	2 — 4,2
3	roz-violacee	4,6— 5,2
4	violet intens	6 — 9
5	violet	10 —11,5
6	violaceu	12 —12,5
7	slab violet	13,5—14,8
8	violaceu	15,2—16,4
9	violaceu	17 —18
10	fluorescent în U.V.	18,4—19

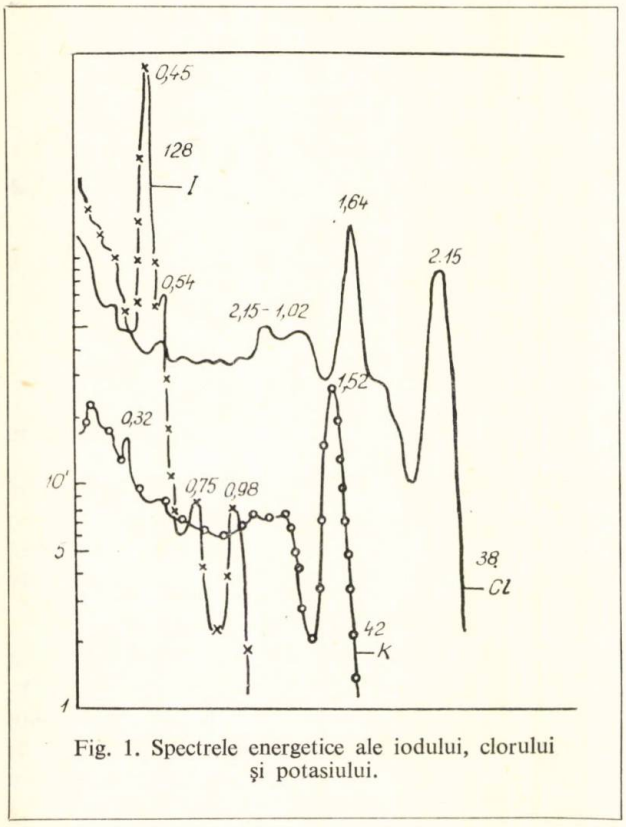


Fig. 1. Spectrele energetice ale iodului, clorului și potasiului.

nu se poate estima o distribuție procentuală a iodului total pe spoturi și nici pe componenți, deoarece nu toate moleculele care conțin iod au participat la schimbul izotopic, iar cele care nu au participat în același grad, diferă de la un component la altul.

În cazul electroforezei, unde numai primii șapte componenți sînt activi, situația este asemănătoare, iodul total nu poate fi estimat procentual pe spot, deoarece există spoturi neactive.

Pentru a se putea determina exact distribuția procentuală a componenților se impune să se cunoască identitatea lor chimică. Faptul însă că se găsesc în urme pe cromatogramă creează asemenea greutăți, încît este imposibil să se recurgă la metode obișnuite pentru a se recupera cantitativ din spoturi.

Din aceste motive, pentru determinarea lor calitativă și cantitativă s-a recurs la analiza prin radioactivare.

S-a pornit de la ideea de a se determina clorul și iodul din fiecare component (spot) de pe electroforeogramă, prin iradierea lor în reactor folosind probe-martor, iar din compararea activităților rezultate în martor și spot să se determine cantitativ elementele din spoturi. Acest lucru a fost posibil datorită radioizotopilor ^{128}J și ^{38}Cl, care se formează prin iradierea cu neutroni.

Determinînd cantitatea de halogen din spot, pentru determinarea formulelor, aceasta trebuia raportată la un alt constituent al moleculei (care trebuia determinat) și care să intre în greutatea moleculară a componentului într-un raport bine definit.

Ca elemente de referință s-au ales cele două funcțiuni organice care intră în structura fluoresceinei — OH și COOH — a căror determinare nu a fost făcută direct, ci s-a determinat elementul potasiu, după ce ele au fost transformate ca atare. Potasiul din spot s-a determinat prin aceeași metodă ca și clorul și iodul, folosind concomitent o probă martor de potasiu.

Practic, operațiile au decurs în modul următor: după developare, electroforeograma a fost spălată cu acid azotic diluat, uscată și introdusă într-o baie de alcoolat de potasiu, repetîndu-se spălarea cu alcool etilic absolut. Electroforeograma a fost apoi iradiată în reactor, împreună cu probele-martor (care au fost depuse pe benzi de hîrtie separate, în cantități exact cunoscute). Probele-martor au fost: clorură, iodură și azotat de potasiu. Iradierea a durat cinci ore, la un flux de 5.10^{11} n/cm^2/s. Măsurătorile au fost făcute la un contor cu scintilație cu diametru mare, atașat la un analizor multicanal SA-40B Intertechnique.

Radiațiile urmărite au fost: 0,435 MeV pentru ^{128}J, 2,15 MeV pentru ^{38}Cl și 1,52 MeV pentru ^{42}K (fig. 1).

După ridicarea spectrelor, spoturilor și probelor-martor și prelucrarea lor minuțioasă, prin comparație, s-a determinat cantitatea fiecărui element din fiecare spot folosind relațiile:

$$A_s = \frac{P_s \cdot A_m}{P_m},$$

în care:

A_s reprezintă atomi gram din elementul respectiv pe spot;

A_m — atomi gram din elementul respectiv în proba-martor;

P_s — pulsuri date de elementul respectiv pe spot;

P_m — pulsuri date de elementul respectiv în proba-martor.

Numărul atomilor de halogen din moleculă este dat de relația:

$$N_J \text{ sau } N_{Cl} = \frac{A_{Js} \text{ sau } A_{Cls}}{A_{Ks}},$$

unde:

N_J sau N_{Cl} reprezintă numărul de atomi de iod sau clor din moleculă;

A_{Js} sau A_{Cls} — numărul de atomi gram de iod sau de clor din spot;

A_{Ks} — numărul de atomi gram de potasiu din spot.

Formulele determinate cu aceste relații pentru fiecare component sînt prezentate în tabela 3, în ordinea în care au fost separați componenții pe electroforeogramă.

De asemenea, în tabelă este trecută și repartiția procentuală a iodului pe spoturi, calculată din activitățile rezultate în urma iradierii spoturilor cu ajutorul probelor-martor. Activitățile calculate pe spoturi sînt redate în tabela 4.

Tabela 3

$A_{(Im)}$	$A_{(Clm)}$	$A_{(Km)}$
$1{,}49 \cdot 10^{-6}$	$7{,}74 \cdot 10^{-7}$	$1{,}87 \cdot 10^{-8}$

NOTĂ

P = pulsuri/1'
J_s, Cl_s, K_s = element în spot
J_m, Cl_m, K_m = element în martor

$X_{Js} = A_{Js} : A_{Cls}$
$M_{Js} = A_{Js} : A_{Ks}$

$M_{Cls} = A_{Cls} : A_{Ks}$
N_{Js} = atomi de iod în moleculă
N_{Cls} = atomi de clor în moleculă

Spot	$P_{(Js)}$	$P_{(Cls)}$	Pulsuri/min				$A_{(Js)}$	$A_{(Cls)}$	$A_{(Ks)}$	$X_{(Js)}$	$M_{(Js)}$	$M_{(Cls)}$	$N_{(Js)}$	$N_{(Cls)}$	%		Formulă
			$P_{(Ks)}$	$P_{(Jm)}$	$P_{(Clm)}$	$P_{(Km)}$									J	Cl	
1	2 360	4 640	10 000	283 900	44 600	45 600	$1{,}20 \cdot 10^{-8}$	$8{,}04 \cdot 10^{-9}$	$4{,}00 \cdot 10^{-9}$	1,5	3,00	2,00	6	4	1,73	1,00	J_6Cl_4 — F
2	8 230	14 400	39 800	283 900	44 600	45 600	$4{,}23 \cdot 10^{-8}$	$2{,}54 \cdot 10^{-8}$	$1{,}63 \cdot 10^{-8}$	1,66	2,59	1,55	5,18 ~ 5	3,10 ~ 3	6,05	3,10	J_5Cl_3 — F
3	3 000	3 600	15 200	283 900	44 600	45 600	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	$6{,}24 \cdot 10^{-9}$	$6{,}24 \cdot 10^{-9}$	2,50	2,50	1,00	5	2	2,23	0,80	J_5Cl_2 — F
4	108 340	319 900	684 000	283 900	44 600	45 600	$5{,}52 \cdot 10^{-7}$	$5{,}52 \cdot 10^{-7}$	$2{,}75 \cdot 10^{-9}$	1,00	2,00	2,00	4	4	7,93	71,30	J_4Cl_4 — F
5	10 220	22 300	66 300	283 900	44 600	45 600	$5{,}22 \cdot 10^{-8}$	$3{,}91 \cdot 10^{-8}$	$2{,}62 \cdot 10^{-8}$	1,33	1,99	1,50	4	3	7,5	5,10	J_4Cl_3 — F
6	2 700	0	17 200	283 900	44 600	45 600	$1{,}36 \cdot 10^{-8}$	0	$6{,}80 \cdot 10^{-9}$	0	2	0	4	0	1,94	0	J_4 — F
7	1 760	2 600	11 200	283 900	44 600	45 600	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	$9{,}00 \cdot 10^{-9}$	$4{,}50 \cdot 10^{-9}$	0,5	1	2	2	4	1,25	0,58	J_2Cl_4 — F
8	0	46 400	177 000	283 900	44 600	45 600	0	$8{,}04 \cdot 10^{-8}$	$4{,}04 \cdot 10^{-8}$	0	0	2	0	4	0	10,00	Cl_4 — F
9	0	36 500	158 000	283 900	44 600	45 600	0	$6{,}49 \cdot 10^{-8}$	$6{,}24 \cdot 10^{-8}$	0	0	1,02	0	2	0	8,12	Cl_2 — F

Tabela 4

a = % I – DETERMINAT PRIN RADIOACTIVARE
b = % I – DIN DISTRIBUȚIA ACTIVITĂȚII ÎN URMA SCHIMBULUI IZOTOPIC

Spot	*a*	*b*
1	1,73	5,5
2	6,11	14,5
3	2,25	2,9
4	79,5	68,3
5	7,55	5,1
6	1,96	2,5
7	0,65	1,2

Observații

I. Comparînd distribuția procentuală a activităților de pe spoturi, măsurată după iradierea lor, cu distribuția activității pe spoturile rezultate în urma electroforezei produsului radioactiv marcat cu ^{131}J (prin schimb izotopic) se observă o netă discordanță. După cum s-a amintit, aceasta se explică prin faptul că vitezele de schimb ale componenților sînt diferite și că nu toți atomii sînt capabili de schimb.

Din tabela 4 mai rezultă că procentele de iod calculate (în cazul cromatografiei pe hîrtie) pentru componenții separați prin cromatografie sînt eronate, deoarece în urma schimbului izotopic doi componenți neactivi (8 și 9), deși conțin iod (așa cum reiese în urma iradierii lor), nu participă la schimb, și deci nu contribuie la bilanțul activității. Se consideră justă distribuția iodului și a componenților determinată prin radioactivarea spoturilor, deoarece numai în acest caz toți compușii contribuie cu iodul conținut în moleculă la activitatea totală dată de toți componenții.

II. Întrucît la determinarea formulelor chimice cu ajutorul relațiilor menționate, în care s-au substituit valorile experimental determinate în urma activării, s-a considerat obligatorie existența celor două funcțiuni organice pe moleculele fiecărui component (fără a avea inițial rezultate analitice precise în acest sens), vom arăta că afirmația este totuși justă, deoarece numai în acest mod rezultă din calcul formule care pot fi admise.

Astfel, dacă în formulele de calcul redate se va substitui numărul funcțiilor organice cu valori mai mici sau mai mari decît 2, se va ajunge la următoarele concluzii:

1. Moleculele fiecărui spot trebuie să conțină cel puțin o funcție salifiabilă pentru a putea fi explicată prezența potasiului pe fiecare spot. Aceasta exclude deci existența unor componenți fără funcțiuni.

2. Dacă în cazul componenților 2,3,4,5, s-ar considera moleculele cu una sau mai mult de două funcții (3, 4 etc.), din calcul ar rezulta un număr fracționar de atomi de halogeni pe moleculă. În consecință, trebuie admise numai două funcții și deci alte formule posibile sînt excluse.

3. Pentru componentul 1, considerînd o singură funcție, în acest caz ar reveni un număr de cinci atomi de halogen pe moleculă. Acest component

ar avea însă o masă moleculară mai mică decît componentul nr. 2 și ar fi în dezacord cu legea migrării în raport cu masa moleculară. Aceasta face să fie exclusă posibilitatea existenței unei singure funcții, deci a formulelor care s-ar stabili în acest fel.

În cazul cînd componentul ar avea mai mult de două funcții (3, 4 etc.), din calcul ar rezulta pe moleculă un număr de atomi de halogen mai mare decît numărul atomilor de hidrogen substituibili.

În consecință sînt excluse alte formule posibile și pentru acești componenți.

4. Componentul 6, considerîndu-l cu o singură funcție, ar avea de asemenea o masă mai mare decît vecinul anterior, întrucît ar reveni șase atomi de halogen pe moleculă.

5. În cazul componenților 7, 8, 9 se poate atribui un număr mai mic sau mai mare de funcții, deoarece din calcul rezultă un număr de atomi de halogen care teoretic este posibil pe molecula fluoresceinei. Faptul însă că pînă aici s-a respectat deplasarea componenților pe electroferogramă în ordinea greutăților moleculare, care corespund unor formule ce admit două funcții, ne-a determinat să admitem că și în continuare se respectă migrarea în funcție de masă și să stabilim formulele care corespund maselor imediat apropiate de masa componentului 6. Masele calculate din formulele stabilite pentru cazul cînd sînt două funcții se înșiruie pe electroforeogramă în ordinea descrescîndă (cazul ultimilor trei componenți) ca și în cazul componenților anteriori.

Componentul 10 nu a fost trecut în tabela 3, el neprezentînd activitatea iodului și clorului, ci numai a potasiului, fapt pentru care l-am considerat fluoresceină nehalogenată.

Analize ulterioare asupra funcțiilor organice efectuate pentru fiecare component prin metode spectrale au pus în evidență existența celor două funcții pe toate spoturile separate.

Concluziile prezentate la punctele 1, 2, 3, 4, și 5 se pot urmări ușor folosind tabela 3, în care, după cum s-a amintit, componenții sînt trecuți în ordinea în care s-au separat pe cromatogramă, componentul I reprezentînd startul.

Concluzii

a. Numărul componenților separați prin electroforeză atinge cifra 10.

b. S-au identificat componenți secundari în cantități extrem de reduse.

c. Determinarea procentuală a componenților marcați prin schimb izotopic, din distribuția procentuală a activității, nu constituie un procedeu corect.

d. Activitățile specifice ale componenților secundari diferă de activitatea specifică a amestecului global.

e. Metoda radioactivării a permis o determinare cantitativă și calitativă a compușilor secundari din soluțiile apoase de rozbengal, folosind cantități extrem de reduse.

Bibliografie

1. Lima, F. W. și Pieroni, R. R. În: Nature **184**, 1959, p. 1 065.
2. Taylor, K. B. În: Nature **185**, 1960, p. 243.
3. Eisenbrand, I. și Kocther, B. În: Z. Lebensm-Untersch. Forsch, **97**, 1953, 345.
4. Mc. Million, C. R. și Brown, D. H. B. În: J. Pharm. Assoc. **48**, 1959, p. 249.
5. Jirsa, M. În: Ceskoslov. Farm. **11**, 1962, p. 357.
6. Asano, M., Novo, T. și Kuriaki, K. În: Nature **185**, 1960, p. 847.
7. Hartroat, W. În: Nuclear Medizin, **4**, 1963, p. 396.
8. Charlamov, V. T. și Chusnutodiova, Z. S.: Conference R.Y.H.P. Praha 1962.
9. Vogel, E. În: Ann. Phys. Chem. **43**, 1891, p. 449.
10. Emery, A. J. Tr., Knapp, H. F. și Stotz, E. În: Steintech. J. Microtech. **25**, 1950, p. 201.
11. Gibbs, R. C. și Shapiro, C. V. În: J. Am. Chem. Soc. **51**, 1929, p. 1 769.
12. Holmes, W. C. În: J. Am. Chem. Soc. **46**, 1928, p. 218.
13. Holmes, W. C. În: J. Am. Chem. Soc. **42**, 1924, p. 2 770.
14. Svoboda, V. și Matuha, M. Obscegosudarstvennoi radiohimiceskoi konferenții, Libliție, R.S.C., 1964.
15. Henry, R., Debouchy, D. și Junond, E. În: I.A.E.A. Proced. Series and radioisotopes in the Phys. Sci. and Ind. **3**, 1959, p. 125.

△ ▽ △

În noua zonă industrială a orașului Oradea a început construcția unui nou obiectiv industrial: secția de pigmenți a uzinei de lacuri și vopsele „Transilvania". Secția va fi cea mai mare unitate de acest gen din țară, realizînd anual 4 500 t pigmenți în 11 sortimente, 3 000 t oxid roșu de fier și 1 500 t materii de umplutură micronizate, produse de mare importanță pentru sectoarele producătoare de vopsele, lacuri, emailuri, cauciuc și construcții pentru industria materialelor plastice. Peste 60% din instalațiile și utilajele cu care va fi dotată secția vor fi fabricate în țară. Construcția este amplasată în imediata apropiere a unor căi principale rutiere și feroviare, a surselor de energie electrică și termică, ceea ce oferă mari avantaje economice activității viitorului obiectiv.

Combinatul de îngrășăminte azotoase din Tg. Mureș a atins înainte de termen și a depășit parametrii proiectați. Un calcul întocmit de specialiștii uzinei arată că anual, în urma perfecționărilor tehnologice făcute, combinatul va produce cu 25 000 t peste capacitatea proiectată. Paralel, au fost reduse cheltuielile de fabricație. La sfîrșitul primelor trei trimestre ale acestui an, de pildă, cheltuielile pe tona de azotat de amoniu au fost micșorate cu 200 de lei față de prevederi. În acest an, ca urmare a raționalizărilor și modernizărilor de tehnologii, combinatul va realiza economii de peste 15 mil. lei față de cheltuielile prevăzute inițial în proiecte.

Centrul de chimie organică al Academiei Republicii Socialiste România a definitivat recent două procedee tehnologice originale. Primul, în curs de experimentare la stația-pilot a Combinatului chimic din Borzești, valorifică un produs secundar al rafinăriilor de petrol — propilena — din care se obține glicerina. Celălalt, pus în practică la Combinatul petrochimic din Pitești, sintetizează ierbicidul selectiv folosit de obicei la plivitul chimic al culturilor de porumb. Instalația utilizată în acest procedeu tehnologic, proiectată de Institutul de cercetări chimice din București, este mai simplă decît utilajele asemănătoare întrebuințate pînă acum, ceea ce permite implicit scăderea prețului de cost al produsului.

M. Cruceanu

SINTEZA HIDROTERMALĂ * A SITELOR MOLECULARE ZEOLITICE

În ultimele două decenii tehnologia uscării înaintate și a separării sistemelor omogene gazoase și lichide a cunoscut o continuă perfecționare prin experimentarea și introducerea procedeelor bazate pe folosirea sitelor moleculare. Sub această denumire se înțelege «un produs natural sau sintetic, avînd capacitatea de a absorbi selectiv numai substanțele cu molecula mai mică decît o anumită dimensiune dată, caracteristică fiecărei site, neabsorbindu-le pe cele cu molecula mai mare» [1]. Principalele produse naturale sînt zeoliții (alumosilicați naturali) din clasa chabazitului și heulanditului.

Proprietatea de sită moleculară a fost semnalată de către Weigel și Steinhof în anul 1925, prin observația lor asupra chabazitului, care după o prealabilă deshidratare prin încălzire absoarbe repede și în cantități importante vapori de apă metanol sau etanol însă nu absoarbe acetonă, benzen sau eter. Explicația a fost dată un an mai tîrziu de Mc Bain [2] care consideră că fenomenul se datorește structurii chabazitului, pe care o presupune formată din pori uniformi cu diametrul sub 3 Å. În felul acesta absorbția este posibilă numai pentru moleculele care pot pătrunde prin acești pori. În același timp acest tip particular de absorbție este denumit persorbție, termen care este folosit și în prezent în cazul absorbanților foarte poroși la care fiecare atom component poate veni în contact direct cu substanța adsorbită [3]. Cercetări ulterioare făcute de Guyer [4] și colaboratorii săi au confirmat explicația dată și au constatat că fenomenul este comun și la alte minerale zeolitice.

Zăcămintele de zeoliți naturali, cu proprietăți de site moleculare, au însă o răspîndire geografică limitată, așa cum se vede din tabela 1. Toate aceste zăcăminte au însă valoare industrială discutabilă, fiind de întindere redusă și puternic impurificate cu steril; totuși, chiar și în cazul zăcămintelor de concentrație mare, se constată că în realitate ele reprezintă amestecuri de minerale zeolitice și, cum fiecare din acestea au o comportare specifică, utilizarea lor în practică este limitată.

Ca urmare a acestei situații și a cererii în continuă creștere, datorită aplicațiilor din ce în ce mai largi, s-a pus problema preparării zeoliților pe cale artificială. Aceasta se realizează în prezent pe instalații industriale, cunoscîndu-se două posibilități: una dintre acestea o constituie amestecurile minerale naturale care formează caolinul și care pe calea unor tratamente chimice sînt zeolitizate, fiind transformate în structuri adsorbante; o altă cale o constituie

Tabela 1

RĂSPÎNDIREA GEOGRAFICĂ A PRINCIPALILOR ZEOLIȚI NATURALI [5]

Nr. crt.	Denumirea mineralului	Răspîndirea	Abundența
1	Heulandit	Islanda, Elveția, India	N
2	Chabazit	Germania, Boemia	C
3	Natrolit	Italia, Franța, Columbia	N
4	Analcim	Europa	N
5	Filipsit	Germania, Italia, Irlanda	R
6	Sodalit	Irlanda, Pensilvania	R
7	Amalcit	Italia	N
8	Harmorom	Germania, Norvegia	N

R = rar; C = comun; N = neobișnuit.

Tabela 2

ZEOLIȚI SINTETICI PREPARAȚI PE CALE HIDROTERMALĂ

a) Grupul mordenit și Heulandit [6, 7]	*b)* Grupul natrolit [8]
Na — mordenit Ca — mordenit Sr — mordenit Sr — heulandit	Ca — thomsonit Ca — Ga — thomsonit Na — Ca — Ga — thomsonit
c) Grupul chabazit [9]	*d)* Grupul fajazit [9, 10]
K — Na — chabazit Sr — chabazit Na — gmelinit	Na — semifajazit (sita X) Na — Ge — semifajazit $N(CH_3)_4$ — fajazit
e) Sita Linde A [9, 10]	*f)* Grupul analcit [9, 7]
Na — A $N(CH_3)_4$ — A Na — galogermanat	Na — analcit Ca — analcit Cs — analcit
g) Grupul harmotom și filipsit [9, 10]	*h)* zeoliți fără corespondență naturală [11]
Ca — Sr — harmotom Ba — harmotom Na — P_1 — cubic Na — P_2 — tetragonal Na — P_3 — ortorombic	Li — zeolit K — zeolit Ba — zeolit G Ba — zeolit J Ba — zeolit K

* Lucrare prezentată la simpozionul cu tema «Site moleculare» București 16—17 iunie 1967.

soluțiile apoase de silicat și aluminați alcalini, care în urma unor reacții chimice duc la formarea alumosilicaților alcalini cu proprietăți de site moleculare. Aceasta constituie sinteza hidrotermală.

Pînă în prezent au fost preparate astfel atît minerale cu existență naturală precum și minerale cu structuri cristaline cunoscute în natură, însă care diferă de cele naturale prin compoziția lor chimică; în plus, au fost obținuți numeroși alumosilicați care nu au corespondență în natură, printre aceștia găsindu-se sitele moleculare denumite convențional tip A și tip X, care s-au impus în mod deosebit în practica industrială. Unele din rezultatele obținute sînt date în tabela 2.

Prepararea zeoliților pe calea sintezei hidrotermale se face prin punerea în contact la cald, la presiune atmosferică, a soluțiilor apoase de concentrație convenabilă de silicați și aluminați, în urma căreia se obține inițial un alumosilicat cu aspect geliform care ulterior, prin încălzire prelungită, este transformat în produs cristalin. Exprimarea, sub formă de oxizi, a reacției chimice care are loc se poate face sub forma generală :

$$(a\,\overline{MnO}\cdot bAl_2O_3\cdot cSiO_2\cdot d\,H_2O)_{si} \longrightarrow (a'\overline{MnO}\cdot b'Al_2O_3\cdot c'SiO_2\cdot d'H_2O)_{sf.} + (a-a')\overline{MnO}\cdot (b-b')Al_2O_3\cdot (c-c')\,SiO_2\,(d-d')\,H_2O \text{ solid}$$

în care:

și	reprezintă	soluția inițială;
sf	—	soluția finală (soluția-mamă);
solid	—	produsul cristalin obținut;
a, b, c, d,	—	concentrațiile componenților în soluție inițială;
a', b', c', d',	—	concentrația componenților în soluția-mamă.

În numeroasele cercetări care au fost făcute s-au folosit soluții inițiale de compoziții și concentrații variate în care cationul M a fost : Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr etc., iar temperatura de cristalizare pînă la 450°C.

Pe baza rezultatelor obținute cu privire la parametrii de sinteză, s-au putut formula cîteva observații generale, și anume :

Temperatura de cristalizare este în funcție de mărimea razei ionice a cationului, așa cum s-a constatat în sinteza termenilor din grupul analcit [12].

În decursul cristalizării compoziția chimică a sistemului variază continuu și valoarea raportului SiO_2: Al_2O_3 tinde către o limită care este caracteristică produsului respectiv. Astfel, în cazul cristalizării gelului de alumosilicat de potasiu pentru chabazit valoarea raportului tinde la 3,5 [13], iar pentru calsit la valoarea 2,1.

Observații asemănătoare au fost făcute și în sinteza unor alumosilicați de sodiu [17], la care concomitent cu variația raportului redat s-a constatat și variația raportului Na_2O: Al_2O_3, ceea ce indică existența unor transformări succesive și concomitente a mai multor specii minerale prezente [14].

În cazurile în care, pentru un anumit produs, se constată abateri de la valoarea raportului său caracteristic, aceasta este un indiciu că s-a produs un deranjament în aranjarea spațială a tetraedrilor de siliciu și aluminiu care formează rețeaua cristalină a acestuia [13].

Din modul de scriere a reacției de sinteză se observă un oarecare grad de imprecizie, deoarece plecînd de la aceeași reactanți însă variindu-le concentrația se obțin produse care diferă ca structură cristalină și compoziție chimică. Clasificarea acestora se poate face după mai multe criterii : structură cristalină, compoziție chimică, capacitate de adsorbție etc. Cel mai comod procedeu este însă clasificarea după sistemul de componenți care formează soluția inițială ; în felul acesta principalele structuri cristaline, cu proprietăți de site moleculare denumite convențional prin litere, se pot grupa în următoarele trei sisteme [21] :

— sistemul $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, în care se formează sitele moleculare A, R, S, X, Y;

— sistemul $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$, în care se formează sitele moleculare F, H, J, M, Q;

— sistemul $R_2O-Al_2O_3-Si_2O_2-H_2O$, în care se formează sitele moleculare D, E, L, T, W (s-a notat cu R_2O raportul $Na_2O/(Na_2O+K_2O)$.

Din aceste structuri unele sînt menționate în literatură numai pentru interesul teoretic, cele mai multe însă constituind obiectul unor brevete care formulează revendicări asupra materiilor prime, modului de sinteză, dar mai ales asupra intervalului de concentrație a componenților în soluțiile inițiale. În modul acesta orientarea este greoaie și multe date apar contradictorii.

Pentru sistematizarea acestora este indicată o reprezentare spațială a sistemului cu delimitarea precisă a domeniului de concentrație la care se formează diversele tipuri de site moleculare.

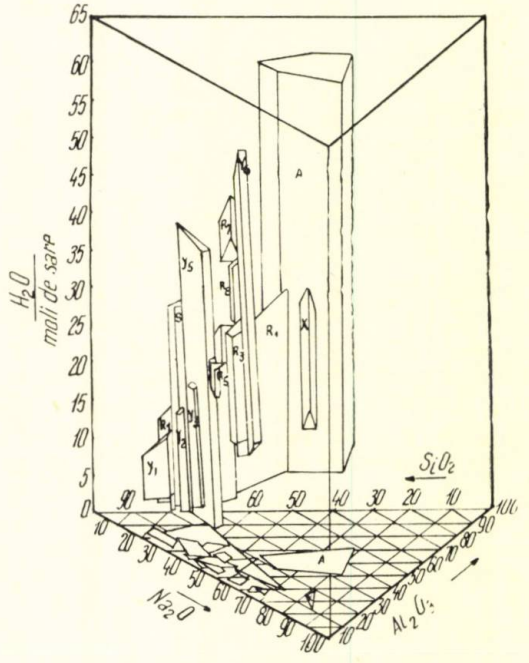


Fig. 1. Reprezentarea spațială a sistemului $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ [14].

S-a folosit o prismă triunghiulară dreaptă, la care pe laturile triunghiului de bază s-a reprezentat compoziția molară pe care o are sarea anhidră din soluție, iar pe înălțime diluția soluției exprimată prin raportul molar apă : sare anhidră. În acest mod, datele din literatura de brevete care se referă la diversele tipuri de site moleculare se pot reprezenta ca în figurile 1, 2, și 3.

Se observă că reprezentarea propusă oferă o imagine sugestivă din care rezultă importanța pe care o are pentru sinteză raportul componenților din soluția inițială, diluția, sursa de siliciu sau aluminiu, precum și domeniile care au rămas neacoperite de brevete. Aceasta permite o mai bună orientare în cercetarea sintezei hidrotermale cu privire la restul sistemului în care datele din literatură apar sporadice și necomplete.

În cazul unor cercetări sistematice făcute în cadrul primului sistem, au fost abordate tocmai aceste « domenii albe » și au fost făcute în condiții standard cîteva sute de sinteze [14]. Ca rezultat au fost obținute cîteva zeci de produse cu structură cristalină, facies asemănător sitelor moleculare Linde NaA și cu remarcabile proprietăți de absorbanți și schimbători de ioni. Pe baza acestora s-a putut trage concluzia că și în afara domeniilor de concentrații specificate în brevete există posibilitatea de formare a unor structuri cristaline absorbante cu proprietăți de site moleculare.

Mecanismul de formare al aluminosilicaților, ca de altfel în toate procesele de cristalizare, cuprinde o perioadă de inducție formată de perioada de prenucleație în care germenii de cristalizare depășesc dimensiunea critică și conduc la perioada de creștere în care cristalele își măresc continuu dimensiunile geometrice sub aportul, prin difuzie, de substanță din mediul de cristalizare.

Bazat pe lucrările lui P a u l i n g și M a r c h [19], N. V. B e l o v [16] consideră că în perioada de inducție are loc mai întîi formarea unui agregat constituit din 21 molecule de apă, dispuse regulat în spațiu după vîrfurile unui dodecaedru pe care îl notează $H_2O.20$ aq și care servește ca nucleu de bază atît în structura tip A cît și X, iar dificultățile de sinteză ale celor două tipuri se reduc la acelea de formare ale acestui agregat, în jurul căruia ca rezultat al caracterului de adaptare se formează învelișul de tetraedri de siliciu și aluminiu.

Referitor la perioada de nucleație, R. M. B a r e r [13] consideră că potențial se găsesc în competiție un număr mare de specii mineralogice și că din acestea, în raport cu parametrii de lucru, numai una are probabilitatea termodinamică maximă de a depăși dimensiunile critice și de a continua să crească spontan sub acțiunea « hrănitorilor chimici ». De asemenea, consideră că în aceste condiții, în care se adaugă repede și în mod continuu mici unități structurale, realizarea structurii poroase a zeoliților are loc printr-un mecanism de polimerizare a unor anioni poligonali sau tetraedrici de SiO_4 sau AlO_4.

Sinteza hidrotermală a sitelor moleculare se găsește în prezent în fază industrială, pe această cale fiind realizate cele mai bune produse cunoscute. Schema procesului tehnologic cuprinde următoarele faze: contactarea soluțiilor, cristalizarea la temperaturi în

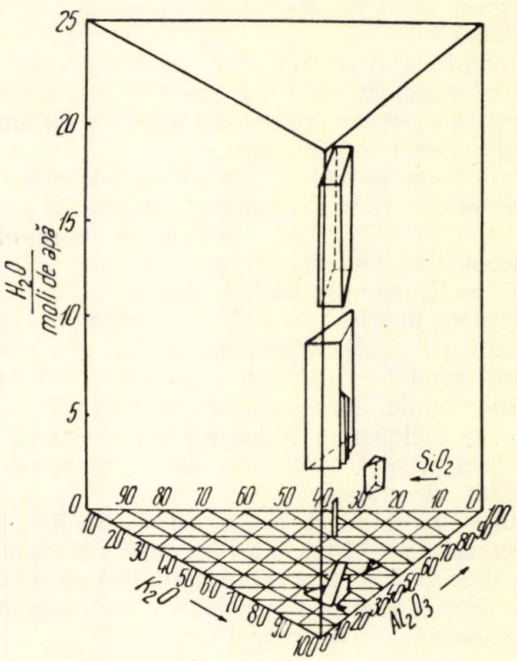


Fig. 2. Reprezentarea spațială a sistemului $K_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ [14].

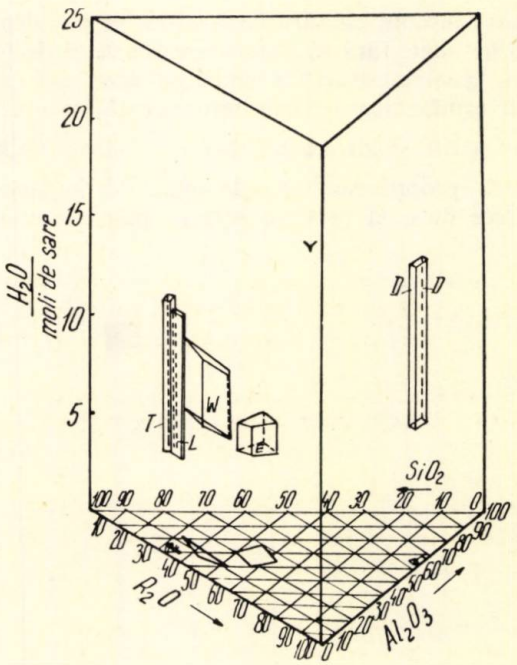


Fig. 3. Reprezentarea spațială a sistemului $R_2O — Al_2O_3 — SiO_2 — H_2O$ [14]

$$R_2O = \frac{Na_2O}{Na_2O + K_2O}.$$

jur de 100°C, filtrarea și granularea pulberii microcristaline obținute.

Pe lîngă această schemă, în literatură se mai cunosc și alte variante: după un brevet francez [19], cristalizarea se face prin însămînțarea gelului cu praf de cristal dintr-o șarjă anterioară, iar după un brevet

românesc [20], însămînţarea se face cu germeni cristalini rămaşi în soluţia-mamă prin filtrare de la o şarjă anterioară.

Sinteza hidrotermală a sitelor moleculare cunoaşte în prezent remarcabile succese şi o intensă activitate de cercetare; dintre principalele probleme de studiu, se pot remarca următoarele:

Extinderea cercetărilor în «domeniile albe» ale sistemelor, în vederea cunoaşterii amănunţite a acestora şi a proprietăţilor structurilor care se obţin.

Rezultatele obţinute în prezent prin utilizarea sitelor moleculare în cataliză, atît ca suporţi cît şi catalizatori, justifică cercetările care se fac în vederea obţinerii, pe cale hidrotermală, a unor site care să conţină metalul cu activitate catalitică fie sub formă de cation mobil, introdus printr-un proces de schimb ionic, fie înglobat în însăşi reţeaua cristalină prin înlocuirea parţială a siliciului sau a aluminiului din tetraedrii structurali.

Sinteze hidrotermale realizate de R. M. Barrer, în prezenţa unor săruri minerale, au dus la obţinerea unor alumosilicaţi cu structură cristalină poroasă ale căror spaţii interioare sînt umplute cu sărurile minerale respective, ca de exemplu:

$$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot mKCl \cdot nH_2O$$

sau:

$$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 66BaCl_2 \cdot 3H_2O.$$

S-a constatat că sărurile reţinute se pot deplasa unele pe altele fără să influenţeze scheletul de bază. Astfel, pentru structura sodalit-nosean s-a putut stabili următoarea serie de înlocuire [17]:

$$H_2O - NaOH - NaCl - NaBr - NaNO_3 - Na_2CO_3 - Na_2SO_4.$$

Această proprietate este deosebit de importantă, deoarece duce la produse care ar putea fi utilizate pentru înglobarea anionilor şi deci un tip particular de clatraţi [18].

O altă direcţie de cercetare a fost deschisă în anul 1961, cînd R. M. Barrer [13] a folosit pentru sinteză tetrametilamoniu, preparînd numeroase site Linde A şi X modificate de forma $N(CH_3)$ 4 — A, în care o parte din ionii de sodiu ai reţelei cristaline au fost substituiţi cu baza organică, obţinîndu-se produse cu remarcabile proprietăţi chimice şi fizice.

Sinteza hidrotermală a sitelor moleculare constituie în prezent un domeniu de cercetare în care realizările de pînă acum, departe de a-l fi epuizat, constituie numai jaloanele unei activităţi care se întrevede deosebit de bogată în conţinut teoretic şi aplicaţii practice.

Bibliografie

1. Lexiconul Tehnic Român, Bucureşti, 1965.
2. Mc. Bain, J. W. Sorbtion of gases and Vapor by Solids, London, 1932.
3. Lexiconul Tehnic Român, Bucureşti, 1965.
4. Guyer, A., Ineichen, M. şi Guyer, P. În: Helv. Chim. Acta, **40**.
5. Hersh, Gh. Molecular sieves, Reinhold, New York, 1961.
6. Barrer, R. M. şi White, E. A. D. În: J. Chem. Soc. 1952, p. 1561.
7. Barrer, R. M. şi Marshall, D. J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 485.
8. Barrer, R. M. şi Langley, D. A. În: J. Chem. Soc., 1958, p. 3 811.
9. Barrer, R. M. şi Denny, P. J. În: J. Chem. Soc., 1961, p. 971.
10. Barrer, R. M., Baynham, J. W., Bultitude, F. W. şi Meier, W. M. În: J. Chem. Soc., 1959, p. 195.
11. Barrer, R. M. şi Marshall, D. J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 2 296.
12. Barrer, R. M. şi Denny, P. J. În: J. Chem. Soc., 1963, 1961, p. 983.
13. Barrer, R. M. Chemistri în Britain, **2**, 1966, p. 380.
14. Cruceanu, M. Teză de doctorat, Inst. Pol. Iaşi, 1967.
15. Pauling, R. S. şi March, R. F. În: Proc. Nath. Acad. Sci. U. S., **36**, 1952, p. 112.
16. Belov, N. V. Kristalohimia silikatov a Krupnîmi Kationîmi. Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskva, 1961.
17. Barrer, R. M. În: Trans. Br. Ceram. Soc., **56**, 1957, p. 135.
18. Barrer, R. M. şi Falconer, J. D. În: Proc. R. Soc. A., **236**, 1956, p. 227.
19. Patent francez 1/280/877/1961.
20. Cruceanu, M., Dima, M., Gorthard, Fr. şi Katz, S. Patent Republica Socialistă România **48**, 296/1964.
21. Cruceanu, M. În: Ann. St. Univ. «Al. I. Cuza»-Iaşi (sub tipar)

La Combinatul chimic Borzeşti a intrat în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea acetilenei din carbid. Acetilena se va produce la o puritate de 99% şi de o calitate superioară celei obţinute pînă acum prin cracarea gazului metan. Acetilena din carbid va fi utilizată la fabricarea tricloretilenei — un solvent cu multiple întrebuinţări în industria chimică. Noua instalaţie este înzestrată cu un tip de generator original, proiectat şi realizat pentru prima dată în ţara noastră. La puţin timp de la intrarea în funcţiune, noua instalaţie a şi atins capacitatea proiectată.

Ca urmare a intrării în funcţiune, a instalaţiei de cracare catalitică de la Rafinăria Brazi, industria petrochimică primeşte spre prelucrare două noi materii prime: propilena de minimum 90 la sută concentraţie şi butan-butenă-2 care se remarcă printr-un bogat conţinut de substanţă activă.

Propilena va fi folosită la obţinerea fenolului şi acetonei, în instalaţia din cadrul Combinatului petrochimic Ploieşti. Butan-butena-2 va fi utilizată la obţinerea butadienei şi respectiv a cauciucului butadien-stirenic. Folosirea noilor materii prime duce, datorită calităţii lor, pe de o parte la mărirea capacităţii de prelucrare a instalaţiilor de izopropil benzen şi butadienă din combinatele petrochimice, iar pe de altă parte, la îmbunătăţirea consumurilor specifice în aceste instalaţii.

Cercetătorii Combinatului chimic Borzeşti au obţinut succese însemnate în îmbunătăţirea tehnologiilor curente de fabricare a produselor fitofarmaceutice, printre care ridicarea punctului de solidificare a detoxanului. Ei au realizat un insecticid forestier pentru combaterea aviochimică a defoliatorilor.

A fost îmbunătăţită, de asemenea, tehnologia de fabricaţie a policlorurii de vin

R. Russu, T. Filotti, C. Dragomirescu şi M. Birea

INFLUENŢA UNOR PARAMETRI AI OPERAŢIEI DE GRANULARE ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICO-MECANICE ALE GRANULELOR DE SITE MOLECULARE

Pentru a se putea utiliza sitele moleculare ca absorbanţi, cristalele cu dimensiuni de ordinul micronilor, rezultate din sinteză, trebuie aglomerate în granule de ordinul milimetrilor. În articol se va trata despre granularea prin extrudere, pe cale umedă. Nu se va trata granularea prin tabletare, pe cale uscată, deoarece nu permite obţinerea unei rezistenţe mecanice satisfăcătoare, simultan cu menţinerea activităţii dinamice a granulelor la valori apropiate de capacitatea statică de adsorbţie.

Modul de lucru aplicat la aglomerarea cristalelor şi caracteristicile materialului utilizat ca liant sînt deosebit de importante, alegerea lor fiind condiţionată de procesul în care se utilizează sitele moleculare.

Au fost studiate foarte multe substanţe şi amestecuri cu proprietăţi de liere, însă puţine au întrunit un minimum de proprietăţi fizico-mecanice necesare obţinerii unor site moleculare granulate [1, 2].

Astfel, lianţii utilizaţi trebuie să îndeplinească condiţia ca în contact cu apa şi masa de cristale de sită moleculară să anuleze tixotropia puternică a acestora din urmă. Fără îndeplinirea acestei condiţii, pasta-amestec de liant — sită — apă este nestabilă şi se separă în două faze, neputînd fi granulată prin extrudere.

După modul cum acţionează asupra tixotropiei, lianţii pot fi grupaţi astfel:

— Lianţi care acţionează prin lipire, de tipul cleiurilor organice, care prin amestecare cu cristalele de sită moleculară formează o pastă vîscoasă, care se extrude uşor.

Dezavantajul principal al acestor lianţi îl constituie slaba lor stabilitate termică. La temperaturi de peste 150—200°C majoritatea se descompun, ducînd la dezagregarea treptată a granulelor. Din această grupă fac parte: amidonul, glucoza, diferite răşini sintetice. Utilizarea acestor lianţi este foarte restrînsă.

— Lianţi care acţionează prin întărire. În această grupă se încadrează cimenturile, formate din oxizi sau săruri de diferite metale. Cristalele de sită moleculară se amestecă pe uscat cu «cimentul» sau, uneori, «cimentul» se formează în timpul amestecării cristalelor de site cu diferite alte substanţe, apoi totul se umezeşte pînă se formează o pastă convenabilă, care se extrude şi se întăreşte de la sine. Granulele astfel obţinute au o rezistenţă mecanică mediocră, dar o capacitate dinamică de adsorbţie ridicată [3].

— Lianţi care acţionează prin umflare şi înglobare. Sînt cei mai utilizaţi în majoritatea sitelor moleculare ce se fabrică pe scară industrială sub formă de microcristale [4]. Mecanismul de formare a pastei de extrudere cu aceşti lianţi este complex. Unele minerale, ca montmorilonitul sau attapulgitul, au o astfel de structură cristalină încît în contact cu lichide polare, de exemplu apa, îşi măresc volumul prin înglobarea lichidului. Această «umflare» duce la o creştere a volumului mineralului pînă la 3—3,5 ori. Acest fenomen care se datoreşte structurii în straturi a acestui gen de minerale, straturi care sînt slab legate între ele, doar prin «punţi» de hidrogen [5]. În contact cu apa, aceste legături se rup şi straturile se manifestă independent. La deshidratare, straturile se apropie, refăcînd-se legăturile.

Pe de altă parte, se cunoaşte capacitatea hidroxidului de aluminiu şi a acidului silicic de a forma în anumite condiţii geluri. Atît mineralele care au proprietatea de a-şi mări volumul în contact cu apa, cît şi gelurile menţionate, în anumite condiţii de umiditate, amestecate cu cristalele de site moleculare, permit obţinerea unei paste consistente, care se extrude în bune condiţii nemanifestîndu-se tixotropia cristalelor de sită moleculară.

În cele ce urmează se analizează unele condiţii de preparare a pastei şi de extrudere, care influenţează caracteristicile granulelor obţinute.

Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe probe de site moleculare de tip NaA şi NaX, preparate în cadrul I.C.P.T.-Ploieşti şi al Uzinei Dudeşti-ICECHIM. Caracteristicile lor sînt date în tabelele 1 şi 2.

Tabela 1

CARACTERISTICILE SITELOR MOLECULARE UTILIZATE ÎN STUDIUL PROCESULUI DE GRANULARE

Nr.	Caracteristica	Na A	Na X
1	Compoziţia chimică, % gr.		
	SiO_2	32,64	34,26
	Al_2O_3	34,91	23,22
	Na_2O	12,82	16,20
	H_2O (P. C. + U.)	19,87	26,32
2	Dimensiunea cristalelor, μ	0,1	0,1—0,2
3	Capacitatea de adsorbţie, g/100 g sită activată		
	— pentru apă la 0,5 mm col Hg	26,5	28,9
	— pentru benzen la 4 mm col Hg	—	24,5

Pentru liere s-a folosit bentonită de Tufări cu grad de umflare 300—350, determinat conform STAS 2411-57. Caracteristicile bentonitei (de Tufări) sînt date în tabela 3.

Tabela 2

SPECTRELE DE DIFRACȚIE A RAZELOR X ÎN PROBELE DE SITĂ MOLECULARĂ UTILIZATE ÎN STUDIUL PROCESULUI DE GRANULARE

Na A d, Å	12,3	8,71	7,11	5,49	5,01	4,39	4,12	3,711	3,47	3,290	2,981	2,754	2,626	...
I	100	70	35	25	10	5	39	47	12	42	59	10	22	
Na X d, Å	8,75	7,263	5,67	4,83	4,376	4,11	3,776	3,450	3,31	3,168	3,041	2,874	2,783	2,698
I	i	i	fi	s	s	s	ifi	fs	i	s	s	ifi	fs	s

Bentonita în bulgări a fost dezintegrată într-un concasor, apoi măcinată pînă la dimensiunile particulelor sub 0,1 mm. Amestecarea cristalelor de sită moleculară cu bentonită s-a făcut pe uscat, iar după omogenizarea amestecului s-a adăugat apa necesară pentru formarea pastei. Pentru a avea condiții de formare identice, care să nu fie influențate de umiditatea bentonitei și a cristalelor de sită moleculară, atît cristalele de sită moleculară, cît și bentonita au fost menținute în etuvă la 120°C timp de 6 ore, operațiile de amestecare, de formare a pastei și de extrudere făcîndu-se în aceleași intervale de timp. Cantitatea de apă necesară pentru formarea pastei a fost măsurată prin cîntărire și verificată prin determinarea umidității pastei înainte și după extrudere. Aceste precauții deosebite au fost necesare, întrucît s-a observat că pentru o pastă cu 45% apă, prin șederea în atmosferă umiditatea ei variază mult în primele minute, tinzînd spre un echilibru care se stabilește într-un timp de ordinul zecilor de ore. Extruderea s-a realizat într-un extruder cu piston, acționat hidraulic, cu posibilitate de măsurare a presiunii și cu raportul între diametrul pistonului și al duzei de 20.

Tabela 3

CARACTERISTICILE BENTONITEI DE TUFĂRI UTILIZATE CA LIANT ÎN STUDIUL PROCESULUI DE GRANULARE

Compoziția chimică						
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	P.C.	etc.
50,41	18,74	6,37	0,36	3,66	19,82	

Aspect	unsuros
Culoare	gălbuie
Spărtură	concoidală
Grad de umflare	300—350

După extrudere, granulele au fost uscate în etuvă la 120°C timp de 4 ore, apoi au fost calcinate la 650—700°C, temperatură suficientă pentru a produce transformarea ireversibilă a bentonitei într-un liant inert față de apă, cu porozitate satisfăcătoare și stabilitate termică foarte bună.

Au fost studiate amestecuri în care cantitatea de liant a fost cuprinsă între 9,1 și 30% greutate.

În figura 1 este reprezentată variația presiunii de extrudere în funcție de umiditatea pastei. Cele trei linii corespund celor trei serii de rețete cercetate. Astfel, prima corespunde unui amestec în care pasta este formată din 9,1% gr. liant și 90,9% gr. cristale de sită moleculară (raportate la material uscat), a doua linie unui amestec cu 20% liant și a treia unui amestec cu 30% liant. În figura 2 este ilustrată variația rezistenței mecanice a granulelor calcinate în funcție de presiunea de extrudere.

În figura 3 și tabela 4 sînt reprezentate variațiile timpului de stabilire a echilibrului de adsorbție funcție de presiunea de formare prin extrudere, respectiv capacitatea statică de adsorbție. Datele din figură au fost considerate pentru presiunea din sistem egală cu 1,5 mm col Hg pentru vapori de apă și respectiv 5 mm col Hg pentru benzen.

Tabela 4

CAPACITATEA STATICĂ DE ADSORBȚIE A PROBELOR GRANULATE CU 20% LIANT. CAPACITATE DE ADSORBȚIE A SITEI MOLECULARE NEGRANULATE 28,9 g/100 g APĂ ȘI 24,5 g/100 BENZEN

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7
Presiunea de extrudere, atm	20	31	46	60	60	74	80
Capacitate de adsorbție							
— pentru apă	22,8	23,1	22,5	23,3	23,6	22,6	23,2
— benzen	20,0	20,1	19,5	19,9	20,2	19,7	20,1

Interpretarea rezultatelor

Curbele din figura 1 arată dependența presiunii de extrudere a amestecului de cristale de sită moleculară cu liant, în diferite proporții în funcție de umiditate. Se remarcă faptul că presiunea de extrudere depinde în mare măsură de cantitatea de liant prezentă în amestec. Dacă pentru umidități cuprinse între 45 și 47% gr., amestecul cu 9,1% liant se extrude la o presiune de peste 100 atm, amestecul cu 20% bentonită se extrude la presiune între 50 și 90 atm, iar cel cu 30% bentonită la presiune între 0 și 30 atm.

De asemenea, după cum era de așteptat, presiunea de extrudere variază, pentru o pastă cu cantitate constantă de liant, proporțional cu umiditatea. Astfel, pentru un amestec cu 9,1% liant la umiditate de 50%, extruderea se face la circa 55 atm, în timp ce la o umiditate de 47,5% presiunea de extrudere este de 100 atm. Între aceste două puncte variația este liniară. Pentru amestec cu 20% liant, variația presiunii este mai mare, pentru o variație dată a umidității. Astfel, amestecul se formează în bune condiții la umidități între 45,5 și 48% și presiuni corespunzătoare de 105, respectiv 20 atm. Pentru cel de al treilea caz cercetat, amestec cu 30% liant, variația presiunii de extrudere este foarte mare pentru o variație de 1% a umidității amestecului (44—45%).

Ansamblul datelor din figura 1 arată că pentru cantități mai reduse de liant umiditatea amestecului poate oscila între anumite limite, pentru formarea prin extrudere, în timp ce la amestecuri cu liant mult (30%) limitele sînt foarte înguste. La cantități mai mari de apă, pasta capătă proprietățile unui lichid, după extrudere nu-și păstrează forma, iar la umidități mai mici se formează prin presare un bloc, amestecul nu mai are proprietăți plastice și nu se poate forma prin extrudere.

Prelungind în mod arbitrar cele trei linii din figura 1 în afara domeniului cercetat se poate întrevedea posibilitatea de a aprecia cu ajutorul celor trei curbe umiditățile de extrudere pentru amestecuri în care concentrația liantului are valori intermediare între amestecul cu cristalele de sită, față de cele trei valori studiate.

Figura 2 reprezintă variația rezistenței mecanice a granulelor formate prin extrudere, după calcinare la o temperatură mai mare de 600°C. Se observă că rezistența mecanică este direct proporțională cu cantitatea de liant din amestec și că este influențată de presiunea de extrudere, deci implicit de umiditatea amestecului inițial. Pentru amestecul cu 30% liant în funcție de presiunea de extrudere, rezistența mecanică are valori cuprinse între 1,0 și 1,45 kg/mm² secțiune. Ca și în figura 1, se observă că proporționalitatea între variația presiunii și a rezistenței mecanice nu este aceeași pentru toate cele trei cazuri fiind mai mare în cazul cantității mari de liant și mai mică în celălalt caz.

Dacă s-ar lua în considerare numai datele reprezentate în figura 2, ar apărea deosebit de avantajoasă adăugarea unei cantități cît mai mari de liant la cristalele de sită moleculară, pentru obținerea unei rezistențe mecanice superioare. Aceste date trebuie corelate, însă, cu menținerea capacității statice la valori cît mai apropiate de ale sitei moleculare microcristaline inițiale și a capacității dinamice de adsorbție la valori cît mai apropiate de cele statice.

Din tabela 4 reiese că pentru aceeași cantitate de liant, capacitatea statică de adsorbție nu este influențată de condițiile de formare (presiune și umiditate). Valorile mai mari decît corespund cantității de sită moleculară din amestec, probabil se datoresc bentonitei, care după calcinare manifestă slabe proprietăți de adsorbție.

În figura 3 este reprezentată variația timpului de stabilire a echilibrului de adsorbție a apei pentru un set de probe granulate de 20% liant, în comparație cu aceeași valoare pentru proba negranulată, ceea ce reprezintă o indicație asupra capacității dinamicii de adsorbție.

O dată cu creșterea presiunii de extrudere, crește și timpul de stabilire a echilibrului, ceea ce se explică prin mărirea compactității corpurilor fasonate o dată cu creșterea presiunii și micșorarea porozității secundare a structurii, astfel îngreuindu-se difuziunea din faza gazoasă spre porii sitei moleculare.

Rezultatele lucrării prezentate permit să se aleagă condițiile de granulare prin extrudere utilizînd ca liant bentonită, astfel încît granulele să fie rezistente din punct de vedere mecanic, să se formeze ușor sau să aibă o capacitate dinamică (timp de stabilire a echilibrului de adsorbție) de adsorbție ridicată.

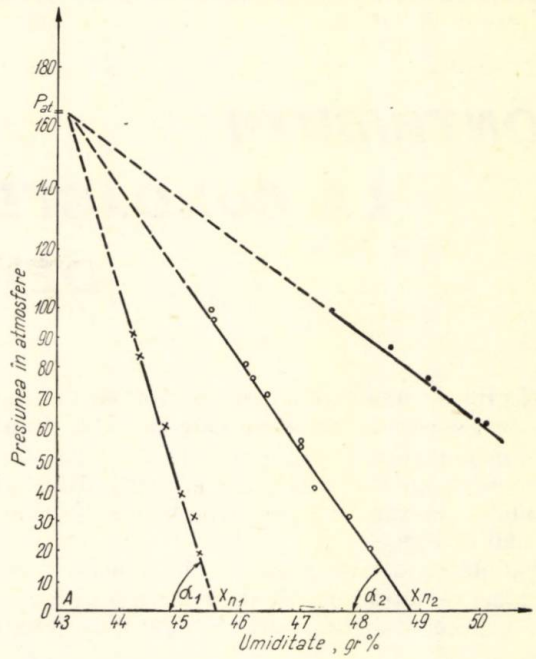


Fig. 1. Variația presiunii de extrudere a pastei de sită moleculară cu liant în funcție de umiditate.

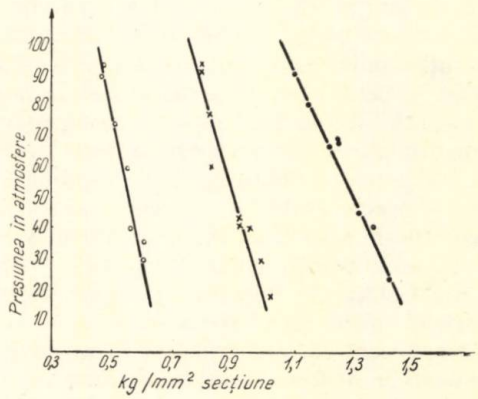


Fig. 2. Variația rezistenței mecanice a granulelor în funcție de presiunea de extrudere.

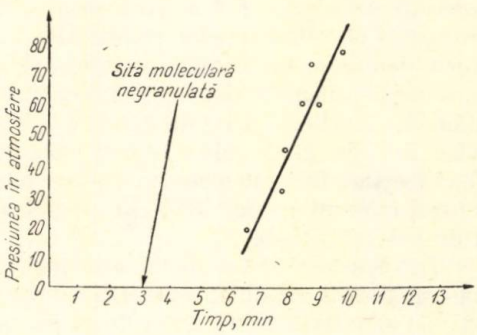


Fig. 3. Variația timpului de stabilire a echilibrului de adsorbție a apei pe site de tip X granulate în funcție de presiunea de extrudere (20% bentonită).

Bibliografie

1. Mirskii, M. S. și Maximova, L. M. Sinteticeskie Zeoliti, 1962, p. 144.
2. Dorst, N. W. și Eylswerth, E. Brevet francez 1310803, 1962.
3. Conoveț, P. I. și Sporve, A. A. Sinteticeskie Zeoliti, 1962. p. 195.
4. Mitchell, I. și Moore, W. F. Brevet francez 1151802, 1958.
5. Eitel, W. The Physical chemistry of the Silicates, Toledo, 1954.

N. Merjanov, Liane Schlosser şi A. Mascaş

CONTRIBUŢII LA CUNOAŞTEREA UNOR TIPURI DE NEGRU DE FUM INDIGEN

Negrul de fum este un produs format din particule de dimensiuni coloidale care prezintă proprietăţi fizico-chimice specifice şi multiple. Acest lucru se datoreşte nu numai dimensiunii particulelor, ci şi condiţiilor în care decurge procesul de formare a negrului de fum.

Varietatea acestor condiţii, în funcţie atît de procedeul de fabricaţie, cît şi de materia primă utilizată, explică numărul mare de tipuri existente de negru de fum.

Studiul proprietăţilor negrului de fum, deşi a fost început de mult, rezultate şi explicaţii satisfăcătoare au început să apară de abia în ultimele 2—3 decenii, datorită noilor posibilităţi de cercetare create de evoluţia mijloacelor de analiză fizico-chimice.

Astfel, structura internă a particulei de negru de fum s-a putut stabili prin metode roentgenografice, iar dimensiunile şi forma acestora s-au determinat cu ajutorul microscopului electronic. Metodele polarografice şi spectrografice au permis să se tragă unele concluzii asupra activităţii chimice a negrului de fum.

În această primă comunicare sînt prezentate unele proprietăţi ale negrului de fum determinate prin metoda microscopiei electronice.

Este cunoscut că, din numărul mare de proprietăţi ale negrului de fum, mărimea particulei, — respectiv a suprafeţei specifice —, structura secundară şi activitatea chimică superficială sînt caracteristici care au legătură directă cu proprietăţile tehnologice ale amestecurilor de negru de fum cu cauciuc şi indicii fizico-mecanici ai vulcanizatelor respective.

Pentru determinarea caracteristicilor arătate, se utilizează diferite metode directe şi indirecte.

Astfel, în analizele curente uzinale, diametrul particulei se apreciază indirect prin determinarea suprafeţei specifice folosind metode bazate pe adsorbţie de gaz (azot în cazul metodei BET sau lichid benzen, soluţii de iod sau fenol).

Suprafaţa specifică determinată prin metodele de adsorbţie reprezintă [1] suma suprafeţelor unui număr de particule raportată la un gram de negru de fum. Orice tip de negru de fum conţinînd însă particule de dimensiuni diferite, din valoarea suprafeţei nu se poate deduce valoarea reală a diametrului, ci numai una medie dar şi aceasta condiţionată de supoziţia că toate particulele au aceleaşi dimensiuni, forma sferică şi suprafaţa netedă.

În consecinţă, pentru a determina valorile absolute ale diametrelor particulelor ce formează negrul de fum este necesară o măsurare directă, ceea ce se realizează cu ajutorul microscopului electronic.

Determinarea suprafeţei specifice prin metoda microscopiei electronice

Aparatura folosită

În acest studiu s-a utilizat un microscop electronic tip D2- CARL ZEISS Jena, cu patru lentile electrostatice. Potenţialul de accelerare cu care s-a lucrat a fost de 50 kV, la care corespunde o lungime de undă de 1,73 Å. La această accelerare a electronilor corespunde o putere de rezoluţie cuprinsă între 30 şi 40 Å.

La prepararea dispersiilor s-a folosit un generator de ultrasunete tip UZM 1,5 de 1 MHz.

Modul de lucru

Înainte de prepararea probei propriu-zise, negrul de fum a fost tratat, în vederea îndepărtării tuturor gudroanelor de pe suprafaţa lui, gudroane care sub efectul bombardamentului electronic polimerizează [2] şi deformează imaginea particulelor ce apare pe ecranul microscopului.

Pentru eliminarea cît mai înaintată a gudroanelor, s-a aplicat următoarea tehnică de lucru:

— proba de negru de fum se supune unei extracţii cu acetonă, după metoda cunoscută;

— după extragerea cu acetonă, negrul de fum se fierbe sub reflux cu o soluţie 0,4% carbonat de sodiu în apă;

— operaţia de fierbere, cu soluţii de carbonat, se repetă de mai multe ori, pînă se obţin soluţii necolorate;

— proba se fierbe de două ori, timp de două ore, cu soluţii 10% de acid clorhidric;

— pentru îndepărtarea ionului de clor, negrul de fum se spală cu apă distilată;

— în final se face uscarea la 105—110°C.

După acest tratament preliminar, s-a procedat la obţinerea suspensiei de negru de fum într-un solvent volatil, operaţie necesară depunerii pe grila-suport a unor particule cît mai dispersate. Ca solvent s-a utilizat alcool etilic absolut. Dispersarea s-a făcut sub acţiunea ultrasunetelor.

Pentru depunerea dispersiei pe grile-suport, s-au încercat două moduri de lucru: după prima metodă o picătură de dispersie se aducea pe grila acoperită cu o peliculă de colodiu cu grosimea de 80—100 Å. După a doua metodă, grila-suport avînd pelicula respectivă de colodiu se întroduce în cîmpul de ceaţă creat prin pulverizarea cu aer a dispersiei.

Ultimul procedeu s-a dovedit a fi mai eficient, deoarece se evită posibilitatea de aglomerare a particulelor de negru de fum în timpul evaporării mediului de suspensie.

Probele astfel preparate au servit pentru efectuarea fotografiilor la o mărire directă de 6 800 de ori, urmată de o mărire optică de trei ori, respectiv de șase ori, rezultînd o mărire finală de 20 400 și 40 800 de ori, care a servit la măsurătorile necesare. Fotografiile au fost făcute cu film ISOPAN FF „AGFA" 8 ASA și revelator "KODAK" D 20. Pentru obținerea pozitivelor s-a lucrat cu hîrtie „ARFO" BN 111 N. I. MIPCh 1500-61 și cu revelator AGFA-I (bromură contrast).

S-au efectuat două grupe de fotografii cu scopuri diferite: o grupă (fig. 4, 7, 12, 15, 17, 19, 21), în care s-a căutat să se reproducă un cîmp cu un număr mai mare de particule măsurabile, și o altă grupă (fig. 6, 9, 10, 14), conținînd un număr de particule mai mic, dar aranjate în asociații specifice diferitelor tipuri de negru de fum.

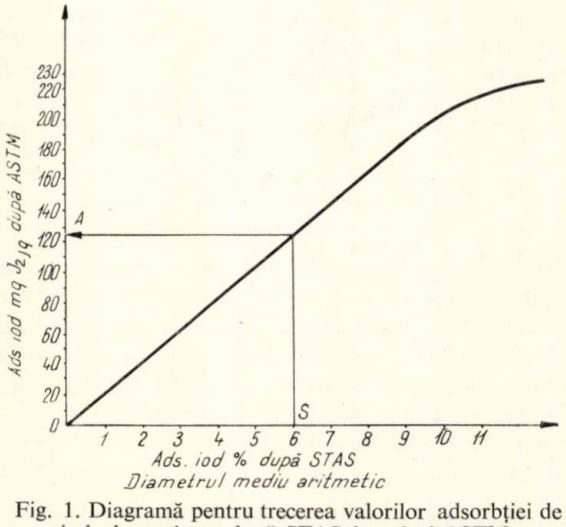


Fig. 1. Diagramă pentru trecerea valorilor adsorbției de iod, determinate după STAS la valori ASTM.

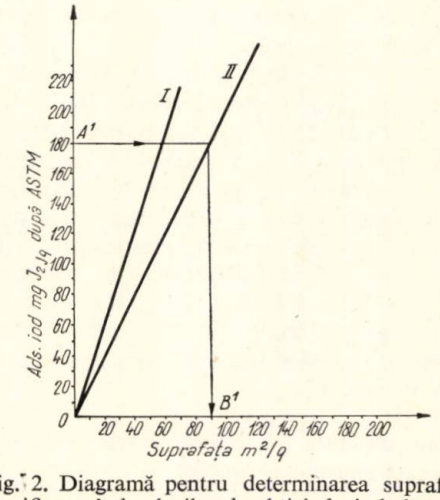


Fig. 2. Diagramă pentru determinarea suprafeței specifice avînd valorile adsorbției de iod determinate după ASTM/D 1510-T: linia I servește pentru determinări valabile la tipurile LB, MT, FT, SRF și FEF; linia II servește pentru determinări valabile la tipurile MPC, EPC, HAF, ISAF și acetilenă.

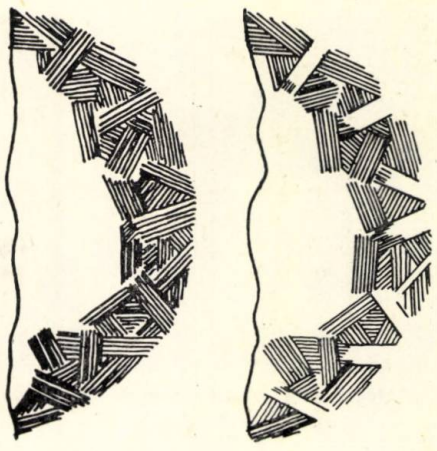


Fig. 3. Schema secțiunii unei particule de negru de fum: *a* — particula neoxidată; *b* — particula oxidată.

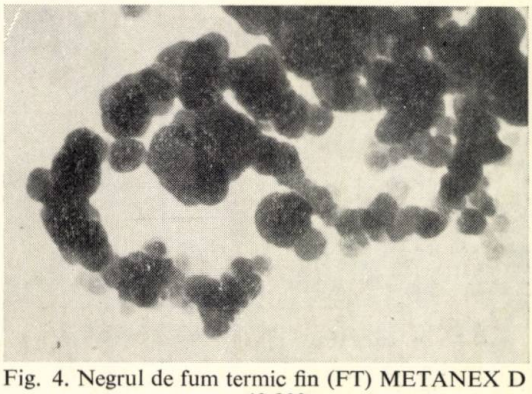


Fig. 4. Negrul de fum termic fin (FT) METANEX D × 40 800.

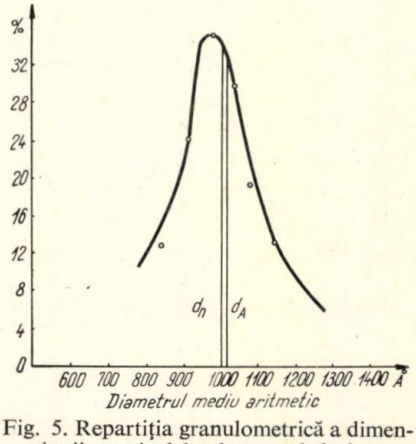


Fig. 5. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum METANEX D.

Determinarea mărimii particulei și a suprafeței specifice

Conform tehnicii de lucru utilizate în microscopia electronică la măsurarea diametrelor, s-au luat în considerație numai particulele la care se vede cel puțin jumătate din contur [3]. Pentru a diminua erorile de măsurare, la fiecare determinare a diametrului s-au măsurat 500—600 de particule care îndeplineau această condiție. În baza măsurătorii directe a dimensiunii particulelor individuale, diametrul s-a calculat după relațiile cunoscute, și anume:

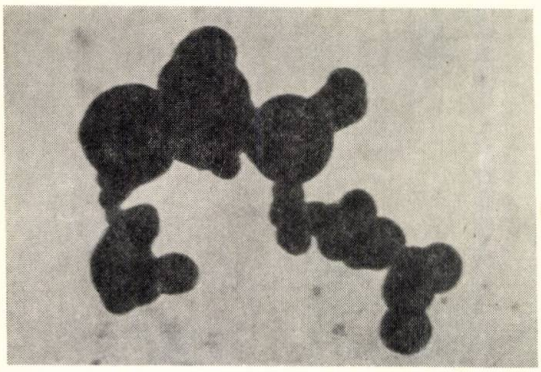


Fig. 6. Agregat lanț specific pentru negrul de fum METANEX D
× 40 800.

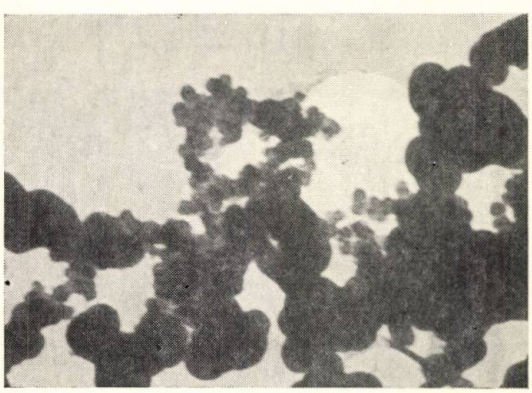


Fig. 7. N.F. termic fin (FT) METANEX R
× 40 800.

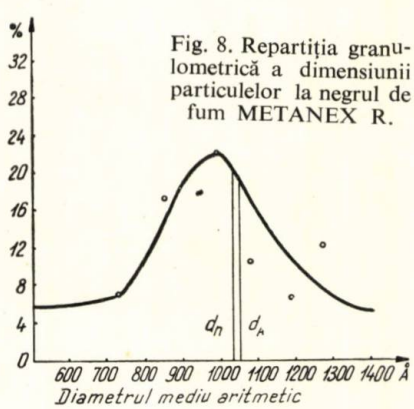


Fig. 8. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum METANEX R.

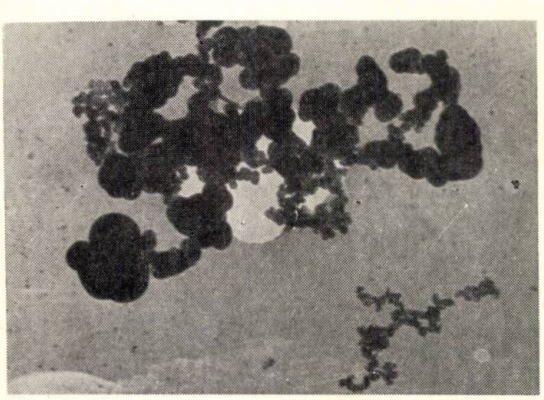


Fig. 9. Agregat lanț specific pentru negrul de fum METANEX R
× 20 400.

— diametrul mediu aritmetic d_n:

$$d_n = \frac{\sum n_i d_i}{n} \text{ Å} \qquad (1)$$

în care:

n_i este numărul particulelor cu diametrul d_i;

n — numărul de particule măsurate și luate în calcul;

— diametrul mediu superficial d_A :

$$d_A = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_1^2} \text{ Å} \qquad (2)$$

Valoarea acestei ultime expresii a diametrului este totdeauna mai mare decît d_n, deoarece numai în cazul cînd toate particulele au aceleași dimensiuni, adică d_i = constant = d_n, relația (2) devine:

$$d_A = \frac{\sum nd^3}{\sum nd^2} = d_n \qquad (3)$$

În toate cazurile reale, însă negrul de fum se compune din particule cu diametre diferite, astfel că rămîne valabilă relația (2).

Pentru interpretarea comportării negrului de fum în cauciuc, se utilizează mai ales valoarea diametrului mediu superficial, deoarece dă posibilitatea de a calcula valoarea suprafeței specifice, folosind relația cunoscută:

$$S_{EM} = \frac{60000}{\gamma \cdot d_A} \ m^2/g, \qquad (4)$$

în care: γ este densitatea reală a negrului de fum.

În calcule s-a luat pentru γ valoarea de 1,86 g/cm³, care este adoptată de majoritatea cercetătorilor.

Trebuie menționat însă că pînă în prezent nu s-a stabilit încă o metodă de determinare pentru γ universal adoptată, astfel că, în funcție de metoda de determinare, valoarea lui γ variază între 1,84 și 1,96 g/cm³.

Determinarea suprafeței specifice prin metoda adsorbției de iod

Această determinare s-a făcut aplicînd tehnica de lucru descrisă în STAS 4562-60, cu diferența că proba de negru de fum a fost degazată la 950°C timp de o oră, fără contact cu aerul [4].

Ca și în cazul altor metode bazate pe adsorbția de lichide, pe suprafața particulei de negru de fum pot avea loc fenomene de absorbție, adsorbție sau schimb de ioni, ceea ce poate cauza erori de determinare [5]. Cu toate acestea, metoda adsorbției de iod este curent utilizată, deoarece este rapidă, simplă și necesită o aparatură ușor accesibilă.

Trecerea de la valoarea adsorbției de iod la valoarea suprafeței specifice s-a făcut cu ajutorul diagramelor din figurile 1 și 2.

Rezultatele obținute și interpretarea lor. Mărimea particulei și a suprafeței specifice

În tabela 1 sînt redate rezultatele determinărilor diametrului mediu aritmetic (d_n), ale diametrului mediu „superficial" (d_A), ale suprafeței specifice (S_{EM}) calculate și ale suprafeței specifice (SI_2) obținute prin adsorbția de iod.

Se observă că între valoarea suprafeţei specifice calculate pe baza măsurării directe a diametrului şi valoarea obţinută prin adsorbţia de iod există o diferenţă.

Această neconcordanţă se explică prin înseşi condiţiile de obţinere a diferitelor tipuri de negru de fum, mediul în care decurge procesul variind de la puternic oxidant pînă la slab reducător.

Astfel, negrul de fum de „canale" şi de „furnal" se obţine prin reacţii concomitente de ardere incompletă şi piroliză a unor hidrocarburi. În prezent se admite că particula elementară a acestor tipuri de negru de fum are o structură internă constituită din microcristalite dispuse dezordonat (fig. 3*a*) şi cimentate între ele cu carbon amorf [6]. În mediu oxidant au loc reacţii de oxidare a particulei cu formare de oxid şi bioxid de carbon. Oxidarea este preferenţială, în primul rînd, datorită gazeificării carbonului amorf de pe suprafaţa particulei şi dintre planurile cristalitelor dispuse perpendicular pe suprafaţa particulei. Consecinţa acestor reacţii este apariţia de rugozităţi şi pori pe suprafaţa particulei (fig. 3*b*).

Este evident că în acest caz suprafaţa specifică determinată prin metode de adsorbţie va fi mai mare decît cea corespunzătoare particulei cu acelaşi diametru, dar cu suprafaţa nerugoasă. Negrul de fum „CARBOMET", care este un negru de fum de tip canale, deci care se obţine într-o atmosferă puternic oxidantă, are suprafaţa particulei puternic rugoasă, în timp ce negrul de fum „Metanex" D şi R, care în cursul procesului de fabricaţie se găseşte într-o atmosferă neutră sau slab reducătoare, este un exemplu de negru de fum cu suprafaţa netedă a particulei. Raportul dintre valoarea suprafeţei specifice determinate prin metoda de adsorbţie şi valoarea determinată prin microscopie electronică poartă denumirea de indice sau factor de porozitate [7]:

$$FP = \frac{S_{ads}}{S_{ME}} \qquad (5)$$

Acest indice are importanţă la aprecierea comportării unui tip de negru de fum în amestecuri cu cauciuc, deoarece mărirea suprafeţei active, la acelaşi diametru al particulei, implică micşorarea vitezei de vulcanizare, probabil datorită efectului de adsorbţie a acceleratorului, precum şi o micşorare a elasticităţii la şoc [8].

Prin măsurătorile efectuate s-au putut trasa şi curbele de repartiţie granulometrică a tipurilor respec-

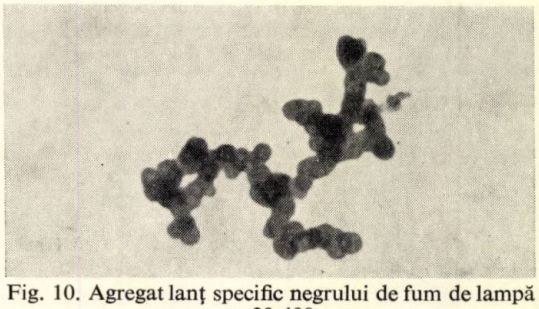


Fig. 10. Agregat lanţ specific negrului de fum de lampă × 20 400.

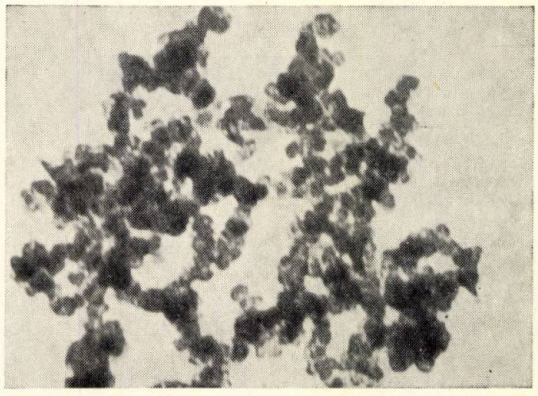


Fig. 11. Negrul de fum de acetilenă de la electrocracarea metanului × 40 800.

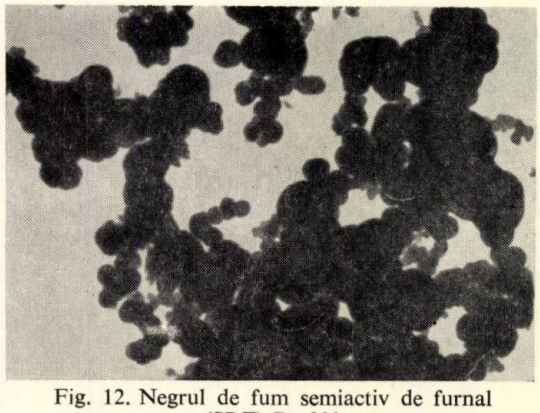


Fig. 12. Negrul de fum semiactiv de furnal (SRF) R. 300 × 40 800.

Tabela 1

REZULTATELE DETERMINĂRII LA MICROSCOPUL ELLECTRONIC A DIAMETRULUI PARTICULEI DE NEGRU DE FUM (ÎN ORDINEA MĂRIMII DIAMETRELOR)

Fig. nr.	Negrul de fum	Simbol	d_n, Å	d_A, Å	S_{EM}, m²/g	SI_2, m²/g	Factor de porozitate
4	Metanex D	FT	1 070	1 169	27,6	20,5	0,75
7	Metanex R	FT	1 035	1 492	21,6	22	1,02
10	Lampă	LB	1 900	1 750	18,3	17	0,93
11	Acetilenă B*	Ac	310	350	140	115	0,82
12	R 300	SRF	800	945	31,2	33	1,04
15	Carbodis 8-S_j	HAF-LS	361	391	82,4	86	1,06 experim.
17	Carbodis 8-SI	HAF-HS	357	389	84	90	1,07 experim.
19	Carbodis 8	HAF	331	383	84	89	1,06
21	Carbomet	MPC	295	320	98	107	1,11

* Rezultat de la electrocracarea metanului.

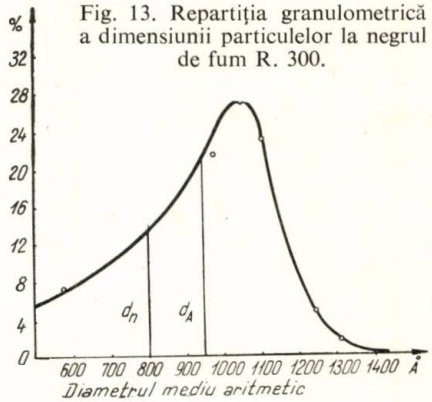


Fig. 13. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum R. 300.

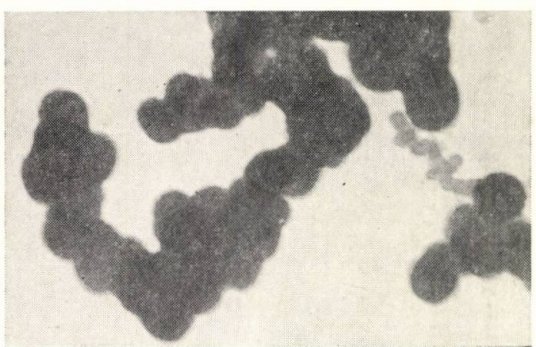


Fig. 14. Agregat lanț specific pentru negrul de fum R 300
× 40 800.

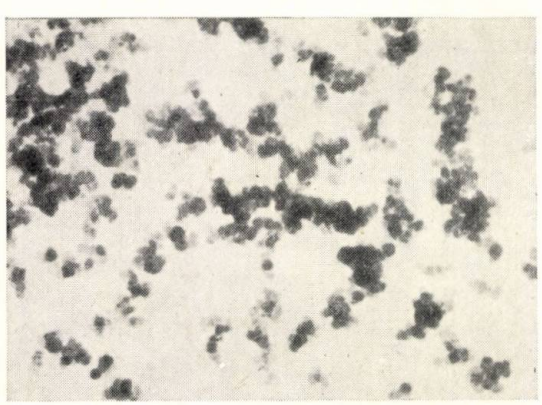


Fig. 15. Negrul de fum cu rezistență înaltă la abraziune și structură joasă (HAF-LS)
CARBODIS-8 SJ
× 20 400.

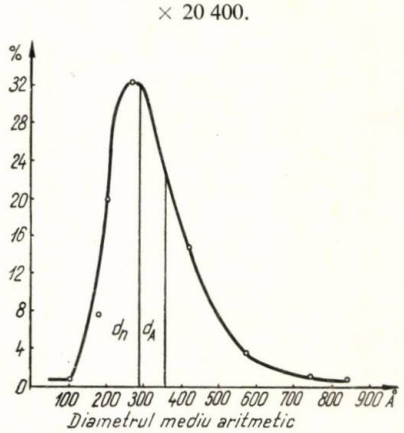


Fig. 16. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum CARBODIS — 8, structură joasă.

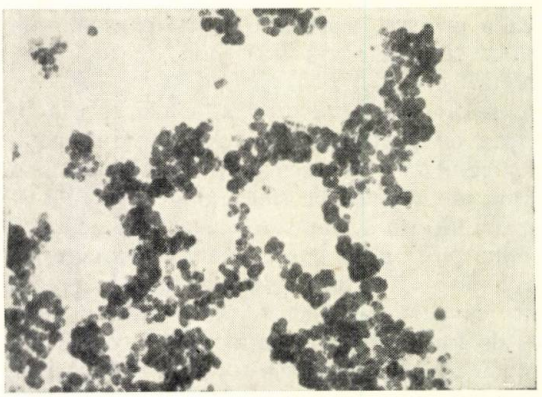


Fig. 17. Negrul de fum cu rezistență înaltă la abraziune și structură înaltă (HAF-HS)
CARBODIS 8-SI
× 20 400.

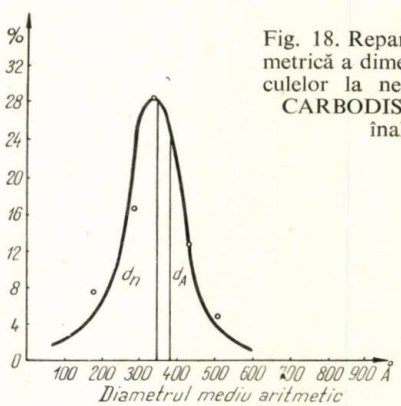


Fig. 18. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum CARBODIS-8 structură înaltă.

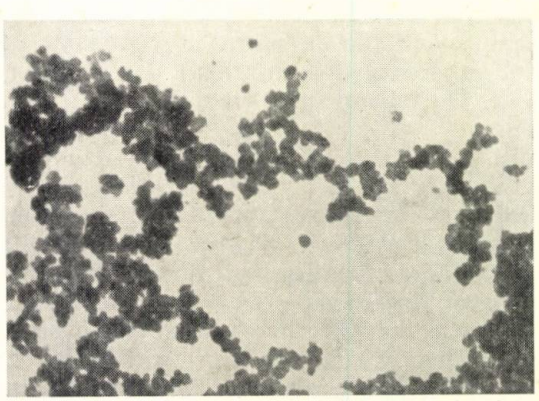


Fig. 19. Negrul de fum cu rezistență înaltă la abraziune (HAF) CARBODIS 8
× 20 400.

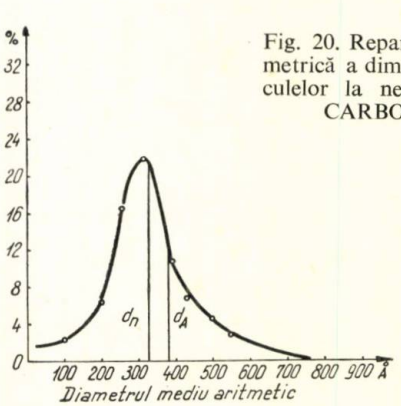


Fig. 20. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum CARBODIS-8.

tive de negru de fum, arătate în figurile 5, 8, 13, 16, 18, 20, 22.

Se vede că tipurile Carbomet, R-300, Metanex D și Carbodis 8 se caracterizează printr-o mare uniformitate a dimensiunii particulei.

În figurile 6, 9, 14 se observă că în cîmpul microscopului electronic apar formații de formă neregulată. Aceste structuri sub formă de catene, mai mult sau mai puțin ramificate, sînt constituite din particule de negru de fum sudate între ele în cursul procesului de formare a particulelor individuale, creșterea particulei avînd loc concomitent cu formarea catenelor. Asociația de particule denumită ,,agregate lanț'' [1] constituie structura secundară a negrului de fum amintită la începutul lucrării.

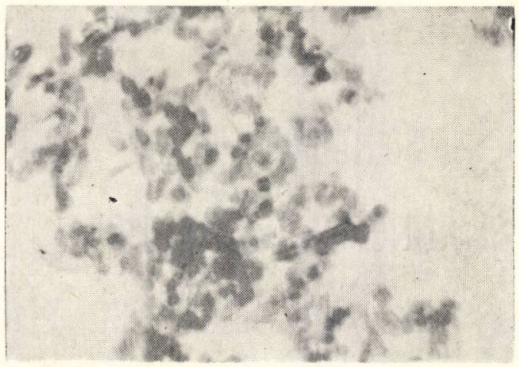


Fig. 21. Negrul de fum de canale (MPC) CARBOMET × 38 800.

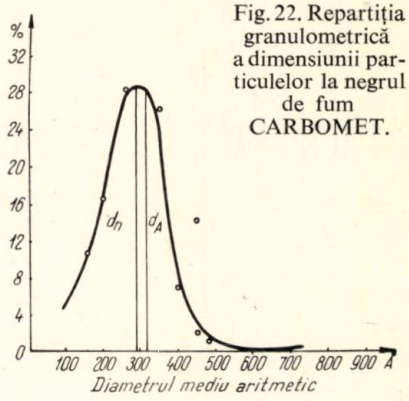


Fig. 22. Repartiția granulometrică a dimensiunii particulelor la negrul de fum CARBOMET.

Forma, lungimea și rezistența mecanică a agregatelor este specifică pentru fiecare tip de negru de fum.

Observațiile la microscopul electronic permit numai o apreciere calitativă a ,,agregatelor lanț''. Astfel, la negrul de fum ,,Carbomet'' (fig. 2) acestea sînt scurte, puțin ramificate. La negrul de fum Metanex D și Metanex R (fig. 6 și 9) catenele sînt de asemenea scurte și cu excrescențe sporadice. Trebuie subliniat că negrul de fum Metanex D este unul dintre puținele tipuri de negru de fum termic fin (*FT*) cu structură dezvoltată, ceea ce explică excelentele proprietăți de prelucrare în cauciuc ale acestuia. Negrul de fum R 300 (fig. 12 și 14) prezintă agregate scurte formate din sudarea a 8 pînă la 20 de particule.

Spre deosebire de acestea, în figura 10 se observă un ,,agregat lanț'' al negrului de fum de lampă, care prezintă ramificații puternice și chiar închideri sub forme poligonale.

Tabela 2

APRECIEREA CALITATIVĂ A STRUCTURII SECUNDARE A TIPURILOR DE NEGRU DE FUM ROMÂNEȘTI

Negrul de fum	Simbol	Clasa	Aspectul structurii secundare
R 300	SRF	Semiactiv de furnal lung	Particule izolate și lanțuri scurte liniare
Metanex D	FT	Termic fin	Lanțuri scurte
Metanex R	FT	Termic fin de furnal lung	Particule izolate și lanțuri scurte formate în special din particule cu diametrul mic
Carbodis 8 structură joasă	HAF-LS	De înaltă abraziune	Predomină particule izolate
Carbodis 8 structură normală	HAF	De înaltă abraziune	Lanțuri ramificate și lanțuri scurte
Carbodis 8 structură înaltă	HAF HS	De înaltă abraziune	Lanțuri lungi și ramificate
Carbomet	MPC	De canale	Lanțuri scurte și particule izolate
Lampă, acetilenă	LB Ac	—	Lanțuri lungi, ramificate și reticulate

Un reprezentant tipic cu grad înalt de structură este negrul de fum de acetilenă. În fotografia din figura 11, care reprezintă un cîmp de particule, se observă că aproape toate particulele sînt grupate în catene, iar acestea sînt foarte lungi și ramificate cu tendință de reticulare.

Grupul de negru de fum ,,Carbodis 8'', compus din tipuri de negru de fum cu rezistență înaltă la abraziune (HAF), cu structură joasă, normală și înaltă, prezintă ,,agregate lanț'' specifice acestor structuri (fig. 15, 17 și 19).

Tipurile de negru de fum studiate prezintă caracteristici calitative de structură secundară, redate în tabela 2.

Concluzii

Microscopia electronică a negrului de fum a permis să se determine valorile mărimii diametrelor particulelor diverselor tipuri de negru de fum.

De asemenea s-a putut evidenția structura secundară dezvoltată a negrului de fum ,,Metanex D'', care sub acest aspect prezintă o excepție în grupa tipurilor de negru de fum termic fin.

Din datele prezentate se pot trage totodată concluzii asupra geometriei și formei suprafeței exprimată ca factor de porozitate.

Față de cele expuse, trebuie arătat că, deși studiul negrului de fum cu ajutorul microscopului electronic aduce un mare aport în cunoașterea acestui produs atît de complex, o caracterizare completă nu se poate face decît prin corelarea datelor obținute prin determinarea și a altor caracteristici fizico-chimice, precum și prin studiul comportării în amestecuri cu cauciuc, ceea ce se va expune în alte comunicări.

Bibliografie

1. Cheltev, V. V. și Tesner, P. A. Saja, svoistva, proizvodsov primenenie, GOSTOPTEHIZDAT, Moscova 1952, p. 16–35.
2. Donnet, J. B. și Lahaye, J. Physico-chimie du noir de carbonet Ed. C.N. R.S. Paris, 1963, p. 99, 100.
3. Reis, T. H. În: Chim. Anal., **48**, nr. 5, 1956, p. 161.
4. Funk, H. și Rammele, F. În: Chem. Techn. caiet. 4, april. 1954 p. 213.
5. Clement, C. În: Rev. d'Inst. Française du Petrole, nr. **11**, 1962, p. 1 336.
6. Donnet, J. B. și Bouland, J. C. Physico-Chimie du noir de carbone, Ed. C.N.R.S., Paris, 1963, p. 43.
7. Emmet, Ph. și Cines, M. R. În: J. Phys. COLL, CHEM, **51**, 1947, p. 1 329.
8. Figielski, C. L. În: REVUE GEN. CAOUTCHOUC, **39**, nr. 3, 1962, p. 395.

D. Dobrinescu

Coeficientul de frecare, la sedimentarea şi fluidizarea straturilor de particule sferice (relaţii de calcul şi utilizări)

Pe baza unei relaţii generale a sedimentării şi fluidizării particulelor sferice nerugoase, stabilită anterior, se scriu expresiile coeficientului de frecare în funcţie de criteriul Arhimede şi de fracţia volumetrică a fazei continue, respectiv de criteriul Reynolds şi de fracţia volumetrică a fazei continue.

Se indică apoi diverse utilizări ale coeficientului de frecare şi anume: calcularea vitezelor de sedimentare şi fluidizare, calcularea căderii de presiune în straturile de particule şi calcularea directă a vitezei de filtrare printr-un strat de particule. În final se prezintă şi un exemplu de calcul numeric.

Relaţiile stabilite sînt în concordanţă cu datele clasice ale sedimentării şi fluidizării, au un caracter general, fiind aplicabile în toate cele trei regimuri caracteristice, pentru sisteme omogene şi staţionare gaz-solid sau lichid-solid, şi permit obţinerea unor rezultate satisfăcătoare, în raport cu relaţiile corespunzătoare cunoscute.

1. Relaţii pentru calcularea coeficientului de frecare, la sedimentarea şi fluidizarea straturilor de particule sferice

Într-un articol anterior [5] s-a arătat că, pe baza datelor clasice ale sedimentării particulelor sferice individuale, coeficientul de frecare poate fi exprimat în funcţie de criteriile Ar şi Re, prin relaţia:

$$f = \frac{4}{3} \cdot \frac{Ar}{Re^2} \qquad (1)$$

şi s-a stabilit, pe baza unor date experimentale existente în literatura de specialitate referitoare la sedimentarea şi fluidizarea straturilor de particule sferice, următoarea relaţie generală:

$$Re = C \cdot Ar^n \cdot \varepsilon^m \qquad (2)$$

Valorile constantei şi exponenţilor din această relaţie sînt redate, pentru cele trei regimuri caracteristice de sedimentare sau fluidizare, în tabela 1.

Relaţiile (1) şi (2) permit, prin eliminarea criteriului Re, stabilirea unei expresii generale a coeficientului de frecare, în funcţie de criteriul Ar şi de fracţia volumetrică a fazei continue:

$$f = \frac{4}{3 \cdot C^2 \cdot Ar^{2n-1} \cdot \varepsilon^{2m}} = \frac{C'}{Ar^{n'} \cdot \varepsilon^{m'}} \qquad (3)$$

Valorile C', n' şi m', calculate pentru fiecare regim în parte, în funcţie de valorile C, n şi m, sînt redate în tabela 1.

Cu ajutorul relaţiei (3) s-a construit diagrama dublu logaritmică redată în figura 1, din care se poate citi f în funcţie de Ar şi ε.

Valorile coeficientului de frecare, calculate cu relaţia (3), sînt în bună concordanţă cu valorile corespunzătoare, stabilite din diagrama lui F. A. Zenz [21], construită pe baza datelor experimentale obţinute de mai mulţi cercetători (T. S. Mertes-H. B. Rhodes, R. H. Wilhelm-M. Kwauk, W. K. Lewis-E. R. Gilliland-W. C. Bauer, H. H. Steinour).

Faptul că f creşte o dată cu scăderea lui ε este un lucru cunoscut [1, 14], dar pînă în prezent nu s-au stabilit relaţii care să coreleze aceşti parametri.

Forma particulară a relaţiei (3), corespunzătoare sedimentării particulelor sferice individuale ($\varepsilon = 1$), duce de asemenea la rezultate bune în raport cu cele redate prin diagrama $f = \varphi\,(Ar)$, construită pe baza datelor experimentale clasice [5].

Înlocuind în relaţia (1) criteriul Arhimede cu expresia rezultată din relaţia (2):

$$Ar = \left(\frac{Re}{C \cdot \varepsilon^m}\right)^{1/n},$$

Tabela 1

VALORILE CONSTANTELOR ŞI EXPONENŢILOR DIN RELAŢIILE (2), (3) şi (4)

Regimul	$Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$	Re	C	n	m	C'	n'	m'	C''	n''	m''
Stokes	$1{,}8.10^{-2} \div 34{,}6$	$10^{-3} \div 1{,}92$	0,0555	1	4,9	433	1	9,8	24	1	4,9
Allen	$34{,}6 \div 8{,}55.10^4$	$1{,}92 \div 509$	0,153	0,714	3,5	57	0,428	7	18,5	0,6	4,9
Newton	$8{,}55.10^4 \div 3{,}3.10^9$	$509 \div 10^5$	1,74	0,5	2,45	0,44	0	4,9	0,44	0	4,9

se obține expresia generală a coeficientului de frecare, în funcție de criteriul Reynolds și de fracția volumetrică a fazei continue:

$$f = \frac{4}{3 \cdot C^{1/n} \cdot Re^{2-1/n} \cdot \varepsilon^{m/n}} = \frac{C''}{Re^{n''} \cdot \varepsilon^{m''}} \quad (4)$$

Valorile C'', n'' și m'', calculate pentru cele trei regimuri caracteristice de sedimentare sau fluidizare, sînt redate în tabela 1.

Se constată că formele particulare ale relației (4), corespunzătoare lui $\varepsilon = 1$, sînt chiar relațiile clasice ale coeficientului de frecare, întîlnite la sedimentarea particulelor sferice individuale.

Anterior [5], s-a arătat că este de preferat limitarea regimurilor caracteristice de sedimentare sau fluidizare, prin valorile produsului $Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$, în cazul în care se urmărește calcularea vitezelor de sedimentare sau fluidizare. Limitarea acestor regimuri se poate face însă și prin valorile criteriului Re.

Limita inferioară a regimului Stokes se exprimă obișnuit prin $Re = 10^{-3}$, iar limita superioară a regimului Newton prin $Re = 10^5$.

Din egalitatea:

$$f = \frac{24}{Re \cdot \varepsilon^{4,9}} = \frac{18,5}{Re^{0,6} \cdot \varepsilon^{4,9}}$$

rezultă limita dintre regimurile Stokes și Allen $Re = 1,92 \approx 2$, iar din egalitatea:

$$f = \frac{18,5}{Re^{0,6} \cdot \varepsilon^{4,9}} = \frac{0,44}{\varepsilon^{4,9}},$$

limita dintre regimurile Allen și Newton $Re = 509 \approx 500$.

În toate relațiile prezentate anterior, expresiile celor două criterii de similitudine utilizate, Ar și Re, sînt următoarele:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\nu_c^2 \cdot \rho_c}; \quad (5)$$

$$Re = \frac{d \cdot w}{\nu_c}. \quad (6)$$

2. Utilizarea coeficientului de frecare la calcularea vitezelor de sedimentare și fluidizare

Din teoria clasică a sedimentării unei particule sferice, în cîmp gravitațional și în regim stabilizat, se cunoaște relația vitezei de sedimentare [2, 3, 9, 19]:

$$w = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}} \quad (7)$$

Această relație are însă un domeniu mult mai larg de aplicabilitate și permite, prin utilizarea valorilor corespunzătoare ale coeficientului de frecare, și calcularea vitezei de sedimentare a unui strat de particule sau a vitezelor caracteristice de fluidizare (minimă, intermediare și maximă).

Calculul vitezei de sedimentare a unei particule individuale, sau al vitezei maxime de fluidizare, în vase de dimensiuni mari în raport cu diametrul particulei, se face astfel: se calculează valoarea criteriului Ar, pentru a se stabili regimul de sedimentare sau fluidizare ($\varepsilon = 1$); se calculează valoarea lui f, în funcție de Ar, cu ajutorul relației corespunzătoare regimului; se introduce valoarea lui f în relația (7) și rezultă viteza dorită. Un calcul mai exact al lui w se poate face prin utilizarea diagramei $f = \varphi(Ar)$ [5], din care se citesc valorile experimentale ale coeficientului de frecare. Calcularea sau citirea lui f, în funcție de Ar (și nu de Re), permit stabilirea directă, ușoară, a lui w.

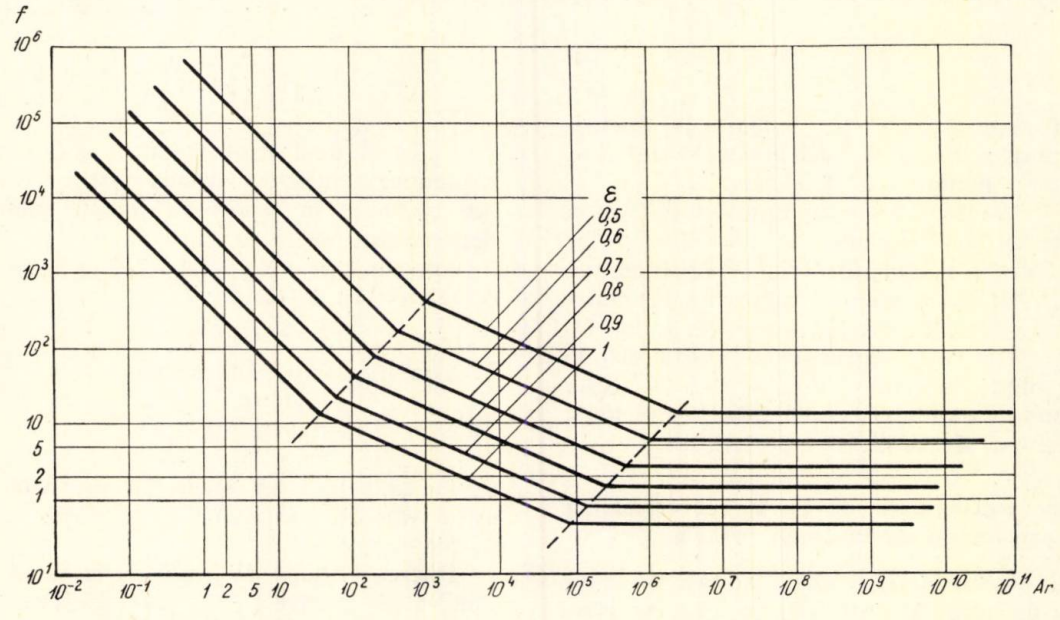


Fig. 1. Variația lui f, în funcție Ar și ε, la sedimentarea și fluidizarea straturilor de particule sferice.

Aceeași metodă se aplică la calcularea vitezei de sedimentare a unui strat de particule sau a unei viteze intermediare de fluidizare ($1 > \varepsilon > \varepsilon_m$) și la calcularea vitezei minime de fluidizare ($\varepsilon = \varepsilon_m$). În aceste cazuri, regimul caracteristic se stabilește în funcție de valoarea produsului $Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$ și f se calculează în funcție de Ar și ε ($\varepsilon \neq 1$).

Valorile cele mai exacte ale coeficientului de frecare, pentru straturi de particule, se pot calcula, în funcție de valorile experimentale ale coeficientului de frecare pentru particule individuale ($f_{\varepsilon=1}$), cu ajutorul relațiilor care se prezintă în continuare (valorile $f_{\varepsilon=1}$ se iau la același Ar, ca și f).

Pentru un sistem dat (d, ν_c, ρ_c și $\Delta\rho$ constante), raportînd, membru cu membru, relațiile concrete ale lui f la cele corespunzătoare lui $f_{\varepsilon=1}$, se obțin următoarele relații, care permit calcularea lui f în funcție de $f_{\varepsilon=1}$:

a) Pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$ cuprinse în limitele $1{,}8.10^{-2} \div 34{,}6$:

$$f = \frac{f_{\varepsilon=1}}{\varepsilon^{9,8}} \tag{8}$$

b) Pentru $Ar = 34{,}6 \div 8{,}55.10^4$ și $Ar \cdot \varepsilon^{4,9} = 1{,}8.10^{-2} \div 34{,}6$:

$$f = \frac{7{,}6 \cdot f_{\varepsilon=1}}{Ar^{0,572} \cdot \varepsilon^{9,8}} \tag{9}$$

c) Pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$ cuprinse în limitele $34{,}6 \div 8{,}55 \cdot 10^4$:

$$f = \frac{f_{\varepsilon=1}}{\varepsilon^7} \tag{10}$$

d) Pentru $Ar = 8{,}55 \cdot 10^4 \div 3{,}3 \cdot 10^9$ și $Ar \cdot \varepsilon^{4,9} = 34{,}6 \div 8{,}55 \cdot 10^4$:

$$f = \frac{129{,}5 \cdot f_{\varepsilon=1}}{\mathrm{Ar}^{0,428} \cdot \varepsilon^7} \tag{11}$$

e) Pentru valori Ar și $Ar \cdot \varepsilon^{4,9}$ cuprinse în limitele $8{,}55 \cdot 10^4 \div 3{,}3 \cdot 10^9$:

$$f = \frac{f_{\varepsilon=1}}{\varepsilon^{4,9}} \cdot \tag{12}$$

Dacă în aceste relații $\varepsilon = \varepsilon_m$, valoarea lui f corespunzătoare începutului fluidizării, și cu ajutorul ei se poate calcula viteza minimă de fluidizare.

Vitezele de fluidizare calculate prin metoda expusă sînt identice cu cele obținute cu ajutorul relațiilor stabilite în articolul anterior [5]. Compararea cu principalele relații particulare corespunzătoare, teoretice și experimentale, cunoscute [6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 15, 17, 18] a dus la concluzia că prin relațiile stabilite se obțin rezultate foarte bune și că aceste relații prezintă și avantajul de a fi aplicabile în toate cele trei regimuri de fluidizare caracteristice.

3. Utilizarea coeficientului de frecare la calcularea căderii de presiune în straturile de particule

Diferența totală de presiune, la curgerea unui fluid printr-un strat de particule, fluidizat sau fix, poate fi exprimată prin relația:

$$\Delta p_t = \Delta p + \Delta p' + \Delta p'' \tag{13}$$

în care:

Δp reprezintă căderea de presiune a fluidului datorită frecărilor cu particulele;

$\Delta p'$ — diferența de presiune corespunzătoare înălțimii coloanei de fluid (aceasta este nulă la curgerea orizontală printr-un strat fix de particule și neglijabilă la curgerea verticală a unui gaz printr-un strat fix de particule);

$\Delta p''$ — căderea de presiune a fluidului datorită frecărilor cu pereții vasului în care se realizează procesul (aceasta este neglijabilă, pentru că dimensiunile vasului sînt obișnuit mult mai mari decît diametrul particulei).

În cele ce urmează se urmărește stabilirea unei relații pentru exprimarea lui Δp, principala cădere de presiune existentă la curgerea unui fluid printr-un strat de particule.

În teoria clasică a sedimentării, forța de frecare dintre fluid și particule se exprimă prin relația:

$$F = N \cdot f \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{\rho_c \cdot w^2}{2} \tag{14}$$

în care N reprezintă numărul total de particule existente în strat.

N poate fi calculat prin raportarea volumului total al particulelor din strat la volumul unei singure particule:

$$N = \frac{S \cdot H(1-\varepsilon)}{\frac{\pi \cdot d^3}{6}}, \tag{15}$$

unde S este secțiunea vasului în care se realizează procesul, iar H înălțimea stratului de particule.

Introducînd expresia lui N în relația lui F și scriind că forța de frecare este egală cu forța de presiune corespunzătoare, rezultă:

$$F = S\frac{3}{4} \cdot f \cdot \rho_c \cdot w^2 \cdot \frac{H}{d}(1-\varepsilon) = S \cdot \Delta p;$$

$$\Delta p = \frac{3}{4} \cdot f \cdot \rho_c \cdot w^2 \cdot \frac{H}{d}(1-\varepsilon). \tag{16}$$

În cazul unui strat fluidizat, spre deosebire de cazul unui strat fix de particule, viteza w are o valoare bine definită, în raport cu ceilalți parametri care definesc procesul.

Înlocuind pe w în relația (16), cu valoarea dată de relația (7), se obține:

$$\Delta p = (1-\varepsilon) \cdot H \cdot g \cdot \Delta\rho \tag{17}$$

Conform relației cunoscute:

$$\frac{H}{H_m} = \frac{1-\varepsilon_m}{1-\varepsilon} \tag{18}$$

rezultă că, pentru un sistem dat, produsul $(1-\varepsilon) \cdot H$ are o valoare constantă și, în consecință, că Δp are o valoare constantă.

Diferența totală de presiune, în cazul unui strat fluidizat de particule ($\Delta p''$ este neglijat), va fi deci:

$$\Delta p_t = \Delta p + \Delta p' = (1-\varepsilon) \cdot H \cdot g \cdot \Delta\rho + \rho_c \cdot g \cdot H =$$
$$= H \cdot [\varepsilon \cdot \rho_c \cdot g + (1-\varepsilon) \cdot \rho_d \cdot g]. \tag{19}$$

Această relație, unanim recunoscută, arată că Δp_t este egal cu raportul dintre greutatea stratului și secțiunea coloanei de fluidizare.

Căderea de presiune datorită frecărilor dintre fluid și particule, în cazul unui strat fix, se exprimă prin relația (16), în care se introduce f cu valoarea dată de relația (4), în funcție de Re și ε. Nu se poate utiliza expresia lui f în funcție de Ar și ε, pentru că această expresie, în care nu intervine w, se referă numai la anumite viteze, dependente de ceilalți parametri ai sistemului.

Ținînd seamă de valorile C'', n'' și m'' (tabela 1), rezultă următoarele relații concrete pentru calcularea lui Δp, în straturile fixe de particule:

a) În cazul regimului Stokes ($Re = 10^{-3} \div 1{,}92$):

$$Eu = \frac{18}{Re} \cdot \frac{H}{d} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}} \qquad (20)$$

(criteriul Euler are expresia $Eu = \Delta p/\rho_c w^2$), sau:

$$\Delta p = 18 \cdot \frac{w \cdot \rho_c \cdot \nu_c \cdot H}{d^2} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}}.$$

Se constată că Δp este proporțional cu w și invers proporțional cu d^2.

b) În cazul regimului Allen ($Re = 1{,}92 \div 509$):

$$Eu = \frac{13{,}875}{Re^{0,6}} \cdot \frac{H}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}}; \qquad (21)$$

$$\Delta p = 13{,}875 \cdot \frac{w^{1,4} \cdot \rho_c \cdot \nu_c{}^{0,6} \cdot H}{d^{1,6}} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}}.$$

c) În cazul regimului Newton ($Re = 509 \div 10^5$):

$$Eu = 0{,}33 \cdot \frac{H}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}}; \qquad (22)$$

$$\Delta p = 0{,}33 \cdot \frac{w^2 \cdot \rho_c \cdot H}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}}.$$

În acest caz, Δp este proporțional cu w^2, invers proporțional cu d și independent de ν_c.

În relațiile stabilite, ca de altfel în întregul articol, viteza se referă la secțiunea totală a coloanei care conține stratul de particule.

Valorile factorului $(1-\varepsilon)/\varepsilon^{4,9}$ se pot citi direct din figura 2, în funcție de ε.

Într-o formă generală specifică, relația căderii de presiune datorită frecărilor dintre fluid și particule, în straturile fixe de particule sferice, poate fi scrisă astfel:

$$\Delta p = \frac{3}{4} \cdot f_{\varepsilon=1} \cdot \rho_c \cdot w^2 \cdot \frac{H}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}} \qquad (23)$$

Coeficientul de frecare $f_{\varepsilon=1}$ se exprimă în funcție de Re, prin relațiile clasice corespunzătoare sedimentării particulelor sferice individuale, sau, și mai exact, se citește din diagramele sau tabelele $f = \varphi(Re)$ existente [2, 3, 9, 16, 19], alcătuite pe baza datelor experimentale.

Relația generală (23), stabilită în acest articol, a fost comparată cu diversele relații corespunzătoare existente [2, 6, 8, 9, 10, 13, 17, 20], ajungîndu-se la concluzia că ea este satisfăcătoare. Această relație se caracterizează prin următoarele: nu prezintă discontinuități între diversele regimuri de curgere, are un domeniu foarte larg de aplicabilitate, utilizează coeficienții de frecare corespunzători sedimentării particulelor individuale și satisface pentru $w = w_m$ egalitatea necesară:

$$\Delta p = \frac{3}{4} \cdot f_{\varepsilon=1} \cdot \rho_c \cdot w^2{}_m \cdot \frac{H_m}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon_m}{\varepsilon_m{}^{4,9}} =$$
$$= (1-\varepsilon_m) \cdot H_m \cdot g \cdot \Delta\rho \cdot$$

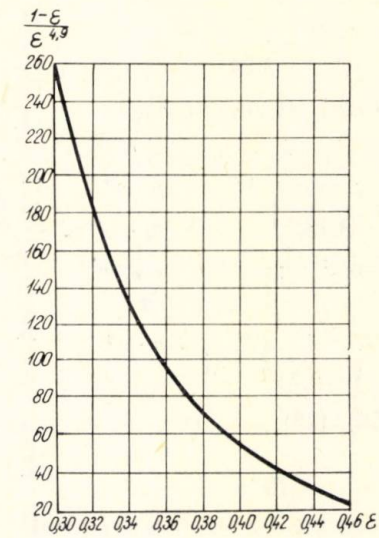


Fig. 2. Variația, în funcție de ε, a raportului caracteristic $(1-\varepsilon)/\varepsilon^{4,9}$, care intervine în relațiile căderii de presiune.

4. Utilizarea coeficientului de frecare la calcularea vitezei de filtrare printr-un strat de particule

În procesele de filtrare este necesar să se calculeze uneori viteza de curgere a unui fluid printr-un strat fix de particule (viteza de filtrare), corespunzătoare unei diferențe de presiune dată (admițînd că, în timp, caracteristicile stratului se mențin constante).

Asemenea calcule pot fi efectuate cu ajutorul relațiilor căderii de presiune prin straturi fixe de particule, dar nu direct, pentru că din aceste relații este în general greu să se expliciteze viteza de curgere a fluidului (w intervine în relație atît direct, cît și indirect, prin intermediul coeficientului de frecare).

Recent, K. C. Chao și D. Adams [4] au modificat formal relația căderii de presiune stabilită de S. Ergun [6], pentru a se putea calcula direct w, în funcție de Δp.

Relațiile pentru calcularea lui Δp, stabilite anterior, pot fi și ele modificate într-un mod corespunzător, încît să permită calcularea directă a vitezei de filtrare.

a) În cazul regimului Stokes, înlocuind în relația (23) $f_{\varepsilon=1} = 24/Re$, rezultă:

$$\Delta p = \frac{3}{4} \cdot \frac{24 \cdot \nu_c}{d \cdot w} \cdot \rho_c \cdot w^2 \cdot \frac{H}{d} \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,9}},$$

sau:

$$\frac{d \cdot w}{\nu_c} = \frac{4}{3.24} \cdot \frac{\Delta p \cdot d^3}{\nu_c^2 \cdot \rho_c \cdot H} \cdot \frac{\varepsilon^{4,9}}{1 - \varepsilon} \qquad (24)$$

b) În cazul regimului Allen:

$$f_{\varepsilon=1} = 18,5 \,/\, Re^{0,6},$$

$$\frac{d \cdot w}{\nu_c} = \left(\frac{4}{3.18,5}\right)^{1/1,4} \cdot \left(\frac{\Delta p \cdot d^3}{\nu_c^2 \rho_c \cdot H} \cdot \frac{\varepsilon^{4,9}}{1 - \varepsilon}\right)^{1/1,4} \qquad (25)$$

c) În cazul regimului Newton:

$$f_{\varepsilon=1} = 0,44$$

$$\frac{d \cdot w}{\nu_c} = \left(\frac{4}{3.0,44}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\Delta p \cdot d^3}{\nu_c^2 \cdot \rho_c \cdot H} \cdot \frac{\varepsilon^{4,9}}{1 - \varepsilon}\right)^{1/2} \qquad (26)$$

Relaţiile (24), (25) şi (26) pot fi scrise sub forma generală:

$$Re = C''' \cdot X^{n'''} \qquad (27)$$

în care X este un complex adimensional cu expresia:

$$X = \frac{\Delta p \cdot d^3}{\nu_c^2 \cdot \rho_c \cdot H} \cdot \frac{\varepsilon^{4,9}}{1 - \varepsilon} \qquad (28)$$

şi în care constanta şi exponentul au următoarele valori:

a) Pentru $X = 1,8.10^{-2} \div 34,6$ (aceste limite ale regimului Stokes se obţin făcînd în relaţia (24) $Re = 10^{-3}$ şi, respectiv, $Re = 1,92$):

$$C''' = 0,0555 \quad \text{şi} \quad n''' = 1.$$

b) Pentru $X = 34,6 \div 8,55.10^4$ (regim Allen):

$$C''' = 0,153 \quad \text{şi} \quad n''' = 0,714.$$

c) Pentru $X = 8,55.10^4 \div 3,3.10^9$ (regim Newton):

$$C''' = 1,74 \quad \text{şi} \quad n''' = 0,5$$

(toate aceste valori numerice au fost întîlnite şi în cazul relaţiei generale a sedimentării şi fluidizării).

Metoda de calculare a vitezei de filtrare (corespunzătoare secţiunii totale a coloanei care conţine stratul de particule) este următoarea: se calculează valoarea complexului X, pentru a se determina regimul caracteristic de curgere; cu valorile C''' şi n''' corespunzătoare, se aplică relaţia (27); avînd valoarea criteriului Re, rezultă în final viteza de filtrare.

5. Aplicaţie numerică

O coloană de fluidizare conţine un strat de particule cu $d = 10^{-4}$ *m* şi $\rho_d = 2\,500$ kg/m³. Stratul are $\varepsilon_m = 0,42$ şi $H_m = 0,5$ m. Fluidizarea se realizează cu apă avînd $\rho_c = 10^3$ kg/m³ şi $\nu_c = 10^{-6}$m²/s. Să se calculeze: *a)* viteza minimă de fluidizare; *b)* viteza de fluidizare pentru $H = 2H_m$; *c)* căderea de presiune în strat pentru $w = w_m$; *d)* căderea de presiune în strat pentru $w = 0,5 \cdot w_m$ şi *e)* viteza de filtrare (viteza de curgere a apei prin strat, de sus în jos) pentru $\Delta H = H_m$ (nivelul de apă deasupra stratului).

a) Valoarea criteriului Arhimede:

$$Ar = \frac{d^3 \cdot g \cdot \Delta\rho}{\nu_c^2 \cdot \rho_c} = \frac{10^{-12} \cdot 9,81 \cdot 1500}{10^{-12} \cdot 10^3} = 14,7$$

$$Ar \cdot \varepsilon_m^{4,9} = 14,7 \cdot 0,42^{4,9} = 0,208.$$

Din tabela 1, pentru Ar. $\varepsilon_m^{4,9} = 0,208$ (regim Stokes), se citesc $C' = 433$, $n' = 1$ şi $m' = 9,8$ şi conform relaţiei (3):

$$f_m = \frac{433}{Ar \cdot \varepsilon_m^{9,8}} = \frac{433}{14,7 \cdot 0,42^{9,8}} = 1,45 \cdot 10^5$$

Viteza minimă de fluidizare se calculează cu relaţia (7):

$$w_m = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f_m \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81 \cdot 1500}{3 \cdot 1,45 \cdot 10^5 \cdot 10^3}} =$$

$$= 0,116 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}.$$

b) Conform relaţiei (18):

$$\varepsilon = 1 - (1 - \varepsilon_m) \cdot \frac{H_m}{H} = 1 - 0,58 \cdot 0,5 = 0,71.$$

$$Ar \cdot \varepsilon^{4,9} = 14,7 \cdot 0,71^{4,9} = 2,74 \text{ (regim Stokes).}$$

$$f = \frac{433}{Ar \cdot \varepsilon^{9,8}} = \frac{433}{14,7 \cdot 0,71^{9,8}} = 848.$$

$$w = \sqrt{\frac{4 \cdot d \cdot g \cdot \Delta\rho}{3 \cdot f \cdot \rho_c}} = \sqrt{\frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 9,81 \cdot 1500}{3 \cdot 848 \cdot 10^3}} =$$

$$= 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}.$$

c) La limita dintre stratul fix şi stratul fluidizat, căderea de presiune datorită frecărilor dintre fluid şi particule se poate calcula cu relaţia (17) [sau cu relaţia (23)]:

$$\Delta p = (1 - \varepsilon_m) \cdot H_m \cdot g \cdot \Delta\rho = 0,58 \cdot 0,5 \cdot 9,81 \cdot 1\,500 =$$

$$= 4\,270 \text{ N/m}^2.$$

Căderea totală de presiune, conform relaţiei (19):

$$\Delta p_t = \Delta p + \Delta p' = \Delta p + \rho_c \cdot g \cdot H_m = 4\,270 +$$

$$+ 10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,5 = 9\,175 \text{ N/m}^2.$$

d) $w = 0,5 \cdot w_m = 0,5 \cdot 0,116 \cdot 10^{-3} = 5,8.10^{-5}$ m/s.

Valoarea criteriului Reynolds:

$$Re = \frac{d \cdot w}{\nu_c} = \frac{10^{-4} \cdot 5,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}} = 5,8 \cdot 10^{-3}.$$

Pentru $Re = 10^{-3} \div 1,92$, $f_{\varepsilon=1}$ se calculează cu relaţia lui Stokes:

$$f_{\varepsilon=1} = \frac{24}{Re} = \frac{24}{5,8 \cdot 10^{-3}} = 4\,140.$$

Căderea de presiune datorită frecărilor, conform relaţiei (23), va fi:

$$\Delta p = \frac{3}{4} \cdot f_{\varepsilon=1} \cdot \rho_c \cdot w^2 \cdot \frac{H_m}{d} \cdot \frac{1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_m^{4,9}} =$$

$$= \frac{3 \cdot 4\,140 \cdot 10^3 \cdot 5,8^2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,5 \cdot 0,58}{4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,42^{4,9}} = 2\,135 \text{ N/m}^2.$$

$$\Delta p_t = \Delta p + \Delta p' = 2\,135 + 10^3 \cdot 9,81 \cdot 0,5 = 7\,040 \text{ N/m}^2.$$

e) $\Delta p = \rho_c \cdot g \cdot (H_m + \Delta H) = 10^3 \cdot 9,81 \cdot 1 =$

$$= 9\,810 \text{ N/m}^2.$$

Conform relației (28):

$$X = \frac{\Delta p \cdot d^3}{\nu_c^2 \cdot \rho_c \cdot H_m} \cdot \frac{\varepsilon_m^{4,9}}{1 - \varepsilon_m} =$$

$$= \frac{9\,810 \cdot 10^{-12} \cdot 0{,}42^{4,9}}{10^{-12} \cdot 10^3 \cdot 0{,}5 \cdot 0{,}58} = 0{,}481 \cdot$$

Pentru regim Stokes ($X = 1{,}8.10^{-2} \div 34{,}6$) corespund $C''' = 0{,}0555$ și $n''' = 1$ și conform relației (27):

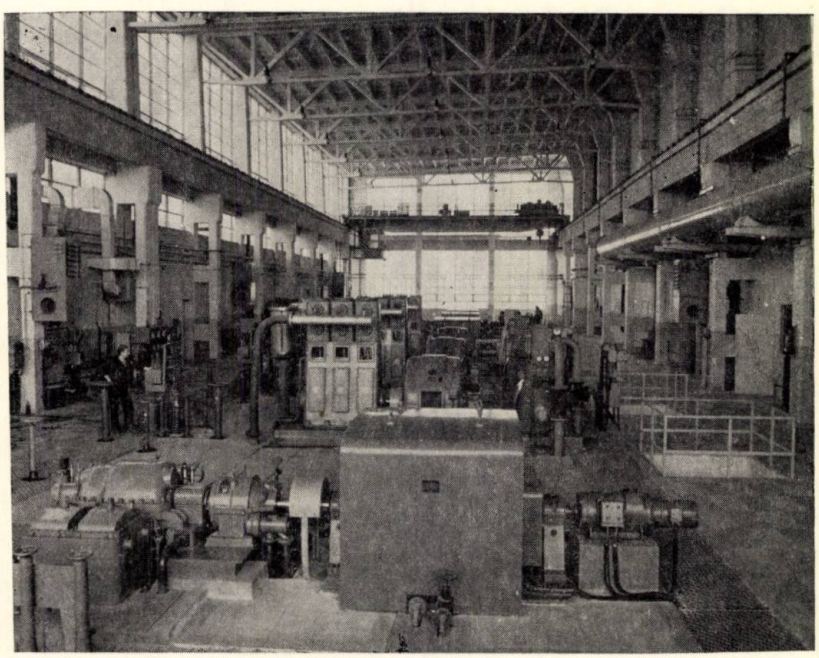
$$Re = 0{,}0555 \cdot X = 0{,}0555 \cdot 0{,}481 = 0{,}0267 \cdot$$

Viteza de filtrare va fi:

$$w = \frac{Re \cdot \nu_c}{d} = \frac{0{,}0267 \cdot 10^{-6}}{10^{-4}} = 0{,}267 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} \cdot$$

Bibliografie

1. Beyaert, B. O., Lapidus, L. și Elgin, J. C. În: A. I. Ch. E. J., **7**, nr. 1, 1961, p. 46.
2. Bratu, E. A. Operații și utilaje în industria chimică, **1** și **2**, Ed. tehnică, București, 1960 și 1961.
3. Brown, G. G. Unit operations; John Wiley and Sons, New York, 1950.
4. Chao, K. C. și Adams, D. În: Hydrocarbon Processing, **45**, nr. 8, 1966, p. 165.
5. Dobrinescu, D. În: Rev. Chim., **XVIII**, nr. 8, 1967, p. 480.
6. Ergun, S. În: Chem. Eng. Progress, **48**, nr. 2, 1952, p. 89.
7. Erkova, L. N. și Smirnov, N. I. În: J. Prikladnoi Himii, **XXIX**, nr. 8, 1956, p. 1 175.
8. Esayan, L. și Esayan, M. Fluidizarea, Ed. tehnică, București, 1959.
9. Kasatkin, A. G. Procese și aparate principale în tehnologia chimică; Ed. tehnică, București, 1963.
10. Leva, M. Fluidization; McGraw-Hill Book Company, New York 1959.
11. Lewis, E. W. și Bowerman, E. W. În: Chem. Eng. Progress, **48**, nr. 12, 1953, p. 603.
12. Mertes, T. S. și Rhodes, H. B. În: Chem. Eng. Progress, **51**, nr. 9 și nr. 11, 1955, p. 429 și p. 517.
13. Othmer, D. F. Fluidization; Reinhold Publishing Corporation, New York, 1956.
14. Ranz, W. E. În: Chem. Eng. Progress, **48**, nr. 5, 1952, p. 247.
15. Rașeev, S. D. În: Studii și cercetări de chimie, **V**, nr. 4, 1957, p. 569.
16. Rașeev, S. D. Procese distructive de prelucrare a țițeiului; Editura tehnică, București, 1964.
17. Reboux, P. Phénomènes de fluidisation; Association Française de Fluidisation, Paris, 1954.
18. Suciu, G. și Schorr, V. În: Rev. Chim., **IX**, nr. 9, 1958, p. 482.
19. Suciu, G. Procese calorice și mecanice de separare; Ed. didactică și pedagogică, București, 1962.
20. Westfried, F. și Cazacu, C. În: Studii și cercetări de energetică, **X**, nr. 1, 1960, p. 21.
21. Zenz, F. A. În: Petroleum Refiner, **36**, nr. 8, 1957, p. 147.



Tg. Mureș. Hala Compresoarelor.

Fl. Ionescu Nipal, Maria Iftode, Irina Legun și Veturia Duluță

DETERMINAREA FOTOCOLORIMETRICĂ A ACROLEINEI

Acroleina ($CH_2 = CH - CHO$) este o aldehidă $\alpha\ \beta$ nesaturată, lichid volatil incolor sau slab gălbui, cu punct de fierbere 52,5°C, indice de refracție la 20°C 1,3998, densitatea la 20°C 0,841. Este solubilă în trei părți apă și se amestecă în orice proporție cu alcoolul etilic și eterul. Polimerizează ușor la temperatura camerei trecînd sub forma unei mase solide. Are miros iritant și înțepător. O expunere de o parte la un milion părți aer produce iritația ochilor la interval de 2—3 min. Normele republicane de protecția muncii (Republica Socialistă România) prevăd o concentrație de 0,5 mg/m³ în atmosfera industrială.

Partea experimentală

Principiul metodei

Acroleina în mediu puternic de acid tricloracetic se condensează cu 4 — hexilrezorcinolul, formînd un produs albastru-lila.

Reactivii necesari

— clorură mercurică în alcool etilic 3%;
— acid tricloracetic 90%;
— acid acetic glacial;
— 4 — hexilrezorcinol soluție de alcool etilic 4%.

Recoltarea

Se barbotează circa 10 l aer printr-un micro-absorbant care conține 2 ml acid acetic glacial cu un debit de 1,5 pe min.

Determinarea

Se transvazează conținutul într-o eprubetă gradată sau un balon cotat de 25 ml, spălînd microabsorbantul de două ori cu cîte 1 ml acid acetic glacial. Se adaogă 0,1 ml soluție alcoolică de clorură mercurică 3%, 2 ml acid tricloracetic 90%, 2 ml soluție alcoolică de 4 — hexilresorcinol 4%, apoi se completează cu alcool etilic pînă la 25 ml. Se ține pe baie 10 min la 50°C, iar după 5 min se citește extincția folosind filtrul V.G. 9 la fotocolorimetrul universal U.K. VII dr. Lange.

Construirea curbei-etalon

Pentru construirea curbei-etalon s-a preparat în laborator acroleină prin deshidratarea glicerinei cu bisulfat de potasiu sau acid sulfuric concentrat.

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH \xrightarrow{-H_2O}$$
$$(CH_2OH—CH=CHOH \xrightarrow{\text{izomer}}$$
$$CH_2OH—CH_2—CHO) \xrightarrow{-H_2O} CH_2=CH—CHO$$

Acroleina brută obținută s-a redistilat, prinzînd într-un balon cotat, în prealabil tratat cu puțin acid acetic glacial pe gheață, fracțiunea cuprinsă între 52 și 53°C.

Din aceasta s-a preparat o soluție de lucru cu o concentrație de 5.10^{-2} mg/ml.

Curba-etalon a fost stabilită (fig. 1) pentru concentrații cuprinse între $2{,}5.10^{-2}$ mg și 3.10^{-1} mg, folosind tehnica expusă.

Interpretarea rezultatelor

Datorită caracterului structural, acroleina (tabela 1) are o sensibilitate redusă pentru o serie de reacții de culoare, ca: acidul fuxin sulfuros, fenilhidrazina și benzidrina.

Cu floroglucina, acroleina dă o reacție de culoare cu sensibilitate apreciabilă, însă chiar fluoroglucina

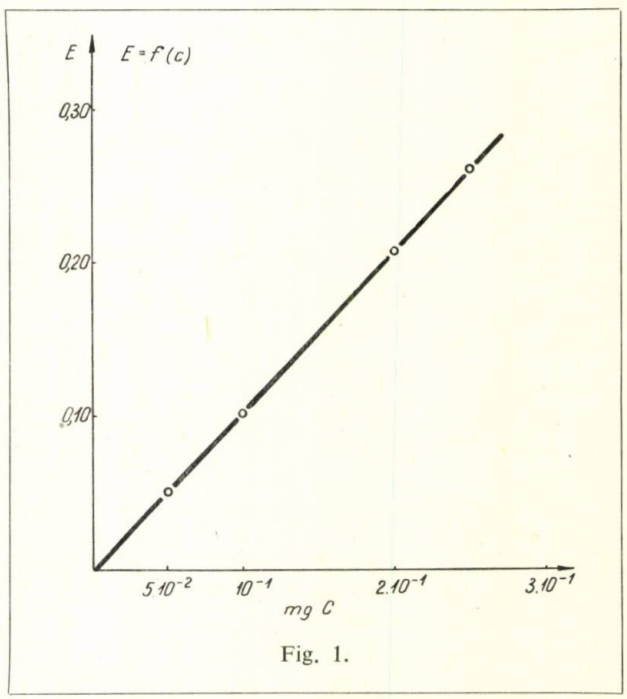


Fig. 1.

Tabela 1

Nr. crt.	REACŢIA	ACROLEINA							culoarea obţinută
		2.10^{-2} mg.	4.10^{-2} mg.	8.10^{-2} mg.	4.10^{-1} mg.	5.10^{-1} mg.	1mg.	10^{2} mg.	
1.	Ac. fuxin sulfuros	−	−	−	− +	− +	− +	− +	albastru
2.	Fenilhidrazină HCL Fericianură de K	−	−	−	−	=	+	+	roz
3.	Benzidina	−	−	−	−	=	+	+	galben
4.	Floroglucina	−	+	+	+	+	+	+	roz-roşu
5.	4−hexil−rezorcinol	+	+	+	+	+	+	+	albastru lila

Tabela 2

Nr. crt.	Cantitatna luată în lucru în mg.	Cantitatea găsită		ρ	obs.
		mg.	%		
1.	0,100	0,096	99,60	− 0,20	
2.	0,080	0,0799	99,80	0	$M = 99.80$
3.	0,070	0,0702	100,20	+ 0,40	$S = \pm 0,53$
4.	0,030	0,0298	99,30	− 0,50	$S_M = \pm 0,03$
5.	0,020	0,0201	100,50	+ 0,80	$\alpha = 0,95$
6.	0,150	0,1501	100,70	+ 0,90	$t_\alpha = 2,26$
7.	0,120	0,1198	99,80	0	$A = 99.80 \pm 0,07$
8.	0,030	0,0296	99,00	− 0,80	
9.	0,300	0,3003	100,10	+ 0,30	
10.	0,200	0,1997	99,80	0	

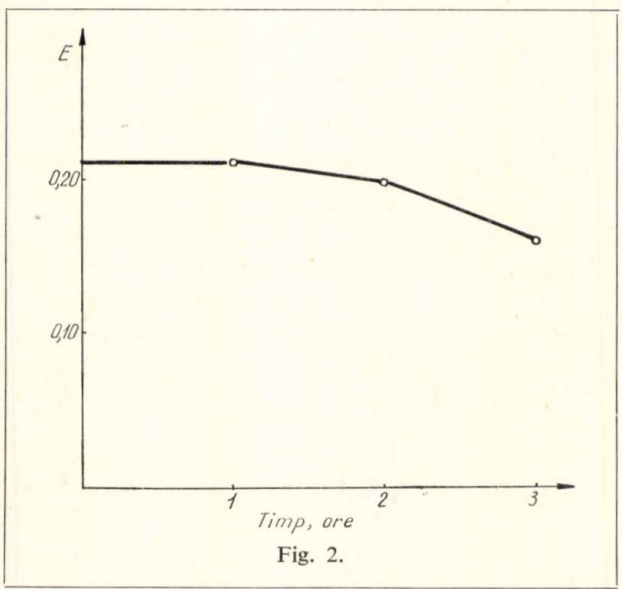


Fig. 2.

jenează formarea reacţiei de culoare, descompunîndu-se uşor. Totuşi, cu 4 — hexil — rezorcinolul sensibilitatea obţinută este de $4,1.10^{-3}$ mg/ml, fapt care a determinat folosirea reacţiei de culoare pentru decelarea acroleinei, ştiind că limita admisă în atmosfera industrială este de 0,5 mg acroleină/m^3.

Variaţia extincţiei în funcţie de concentraţie (fig. 1) cu 4 — hexil rezorcinol este proporţională deci se respectă legea lui Lambert-Beer pentru concentraţii cuprinse între $2,5.10^{-2}$ mg şi 3.10^{-1} mg acroleină.

Stabilitatea în timp a reacţiei de culoare (fig. 2) cu 4 — hexilrezorcinol este de o oră.

Filtrul V.G. 9 folosit este de sticlă colorată în masă şi are următorii coeficienţi de transparenţă: 405 mμ = 0,01; 436 mμ = 0,03; 480 mμ = 0,40; 509 mμ = 0,65; 546 mμ = 0,64; 578 mμ = 0,38; 644 mμ = 0,11; 700 mμ = 0,10), iar centrul de greutate este 525 mμ.

Din tabela 2 reiese că metoda fotocolorimetrică folosită pentru dozarea acroleinei are o eroare de ± 0,07%.

Determinările au fost efectuate cu fotocolorimetrul U.K. VII, iar sensibilitatea galvanometrului la care s-au făcut citirile este de 8.10^{-6} A. Rezultate bune se pot obţine folosind şi fotometrul I.O.R.

Concluzii

S-a pus la punct tehnica de dozare a acroleinei fotocolorimetric, care se bazează pe reacţia de culoare ce se obţine cu 4 — hexil rezorcinol. Eroarea metodei este de ± 0,07%.

Această metodă poate fi folosită cu succes în orice laborator care posedă un colorimetru universal U.K. VII sau un fotometru I.O.R.

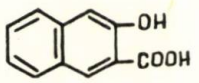
Bibliografie

1. Francisc, A. Analiza chimică organică Ed. tehnică, 1962, p. 232, 367.
2. Israiel, C. În: Anal. Chem. 30, nr. 6, 1961, p. 726−733.
3. Lazarev Substanţe chimice nocive. Ed. tehnică 1954, p. 344; 350−352.
4. Morris. I. The analytical chemistry (interscience publishers), New-York, 1949, p. 678−681.

V. Armeanu, Polixenia Costinescu şi Camelia Georgeta Călin

Determinarea spectrofotometrică microanalitică a fierului trivalent cu acizii 4-nitro-2-oxi-3-naftoic şi cu 1-brom-2-oxi-3-naftoic

Acidul 2-oxi-3-naftoic cu structura:

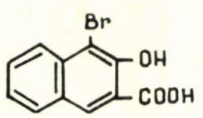


cunoscut în tehnică sub numele de BON, este unul dintre acizii carboxilici ai β-naftolului care serveşte ca materie primă la prepararea azotolilor utilizaţi în vopsirea la rece.

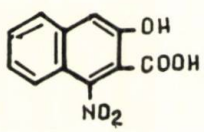
În anul 1959, A. K. Majumder şi C. P. Savariar [1] l-au utilizat în scopuri analitice, pentru determinarea spectrofotometrică a Fe^{III}, cu care formează la $pH = 2,9-3,1$ un chelat colorat în albastru-indigo intens, cu maximum de absorbţie la $\lambda = 590$ nm, apoi ca reactiv de fluorescenţă pentru determinarea beriliului [2, 3].

În lucrarea de faţă s-a studiat determinarea Fe^{III} cu derivaţii 1-brom-2-oxi-3-naftoic şi 4-nitro-2-oxi-3-naftoic care nu au fost utilizaţi pînă în prezent în scopuri analitice.

Aceşti compuşi au fost sintetizaţi după indicaţiile date de literatură [4, 5]; derivatul 1-brom-2-oxi-3-naftoic:



obţinut sub forma unui precipitat de culoare galben-citrin, cu punct de topire = 232°C, în soluţie alcoolică formează cu Fe^{III} o combinaţie complexă albastru-verzui, iar derivatul 4-nitro-2-oxi-3-naftoic: obţinut sub forma unor cristale aciculare cafenii, cu punct de topire = 235—237°C, în soluţie alcoolică formează cu Fe^{III} o combinaţie complexă de culoare roşu-brun.



Partea experimentală

S-au determinat maximele de absorbţie ale combinaţiilor complexe ale Fe^{III} cu aceşti reactivi, folosindu-se soluţiile alcoolice de BON, Br-BON, NO_2-BON, de concentraţii 1.10^{-2} M, şi o soluţie de Fe^{III} cu un conţinut de 0,001 mg Fe^{III}/ml (obţinută din sîrmă de fier chimic pur dizolvat în HNO_3 0,2 n).

Pentru BON s-a găsit maximul de absorbţie indicat în literatură, pentru Br-BON 570 nm, iar pentru NO_2-BON 430 nm (fig. 1). S-a folosit spectrofotometrul Pulfrich, luînd apa drept etalon.

Pentru aflarea limitelor valabilităţii legii lui Lambert-Beer, s-a lucrat cu cantităţi variabile din soluţia de fier, corespunzînd la 5—30 μg Fe^{III}, la care s-a adăugat un volum fix de reactiv (2ml Br—BON, sau NO_2—BON) (fig. 2), completîndu-se pînă la un volum de 50 ml cu apă. Măsurătorile au fost făcute la maximele de absorbţie indicate, în cuvă de —1 sau 0,5 cm, urmărindu-se constanţa valorilor citite în timp; citirile îşi menţin aceeaşi valoare şi după 6 ore.

S-a constatat că sensibilitatea reacţiilor este de 0,1 μg, iar peste 30 μg legea lui Lambert-Beer nu se mai aplică [6].

Determinarea raportului stoechiometric al combinaţiilor Fe^{III} cu Br—BON şi NO_2—BON [7, 8]

S-a utilizat metoda variaţiilor continue a lui Job, măsurîndu-se extincţiile amestecurilor de soluţii echimoleculare (fig. 3, 4). Pentru aceasta s-a folosit o soluţie de Fe^{III} 0,001m în HNO_3O 0,2n şi soluţii alcoolice de Br-BON şi NO_2-BON tot 0,001 M. Urmărindu-se figura se observă că se obţine un maximum al extincţiei pentru amestecurile ce conţin 27% soluţie de fier şi 73% soluţie din reactivii utilizaţi. Cum soluţiile de Fe^{III} şi de reactivi sînt echimoleculare, se poate deduce că raportul stoechiometric este de 1 Fe^{III}: 3-Br-BON sau 1 Fe^{III}: 3nNO_2-BON

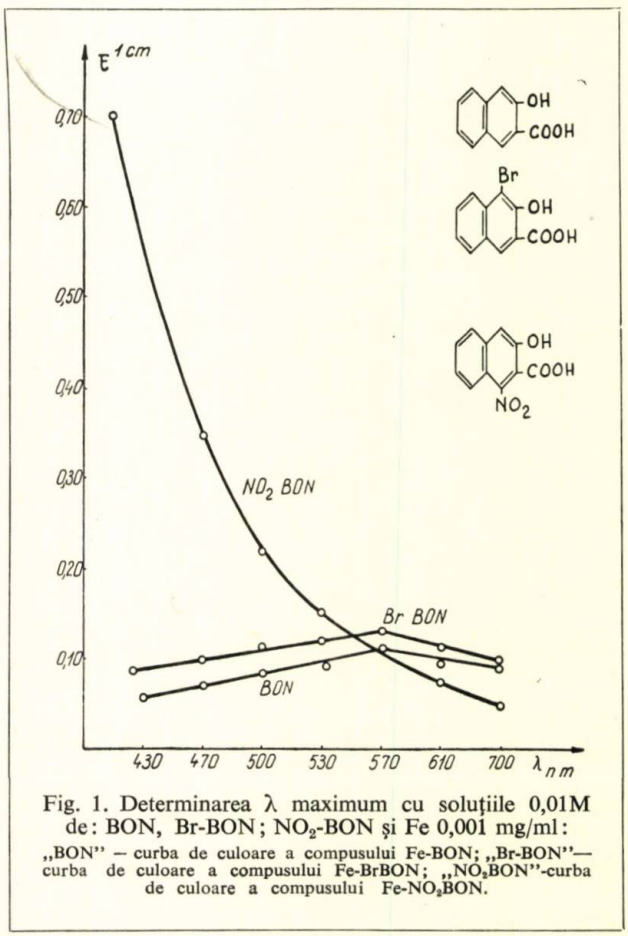


Fig. 1. Determinarea λ maximum cu soluţiile 0,01M de: BON, Br-BON; NO_2-BON şi Fe 0,001 mg/ml:
„BON" — curba de culoare a compusului Fe-BON; „Br-BON"— curba de culoare a compusului Fe-BrBON; „NO_2BON"-curba de culoare a compusului Fe-NO_2BON.

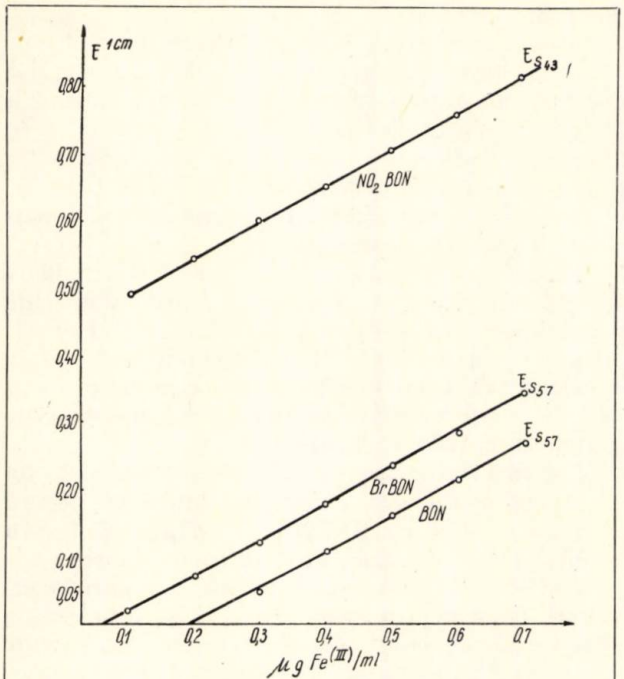


Fig. 2. Curbele-etalon pentru soluţiile 0,01M de BON, Br-BON, NO_2-BON şi Fe 0,001 mg/ml:
„BON"-curba-etalon obţinută pentru compusul Fe-BON,
„BrBON"-curba-etalon obţinută pentru compusul Fe-BrBON,
„NO_2BON"-curba-etalon obţinută pentru compusul Fe-NO_2BON.

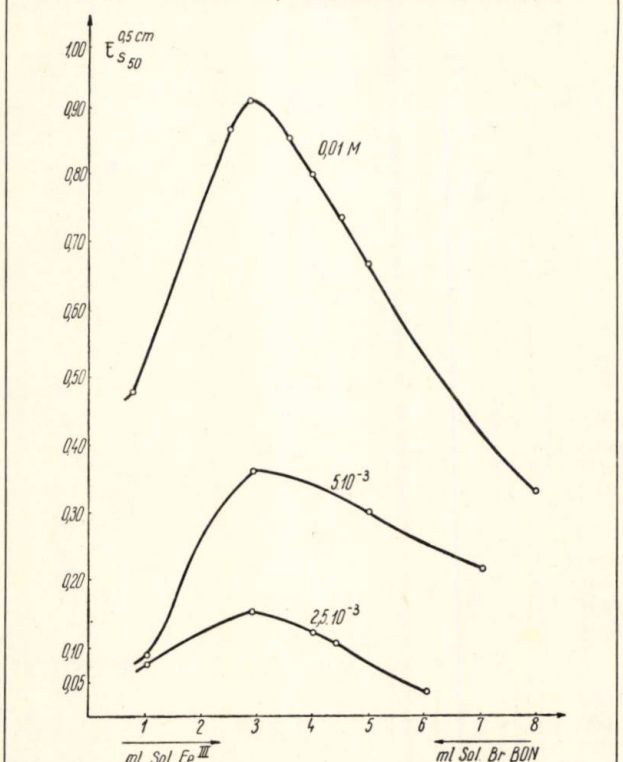
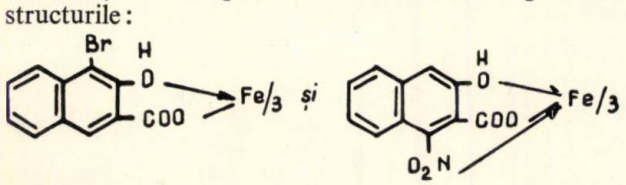


Fig. 3. Determinarea raportului stoechiometric al complexului Fe-Br-BON la $\lambda = 570$ nm.

combinaţiile complexe formate avînd probabil structurile:



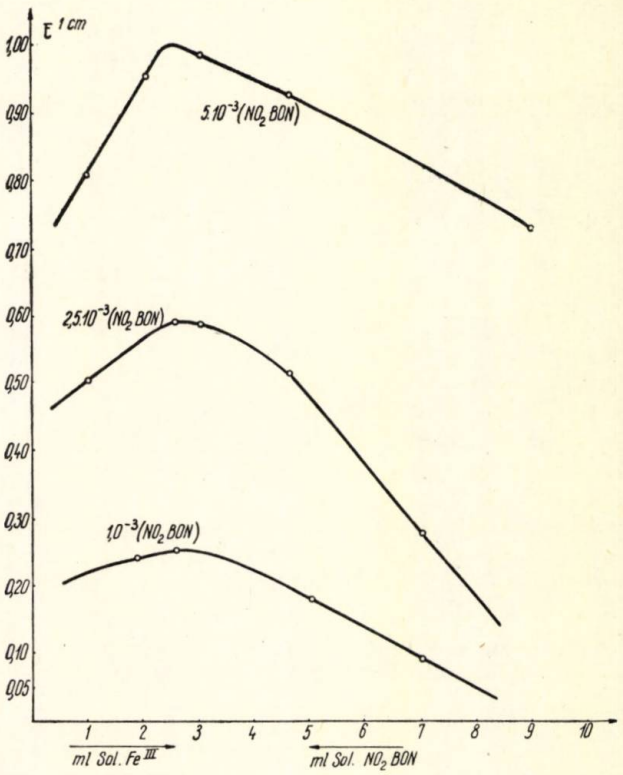


Fig. 4. Determinarea raportului stoechiometric al complexulu Fe-NO_2BON la $\lambda = 430$ nm.

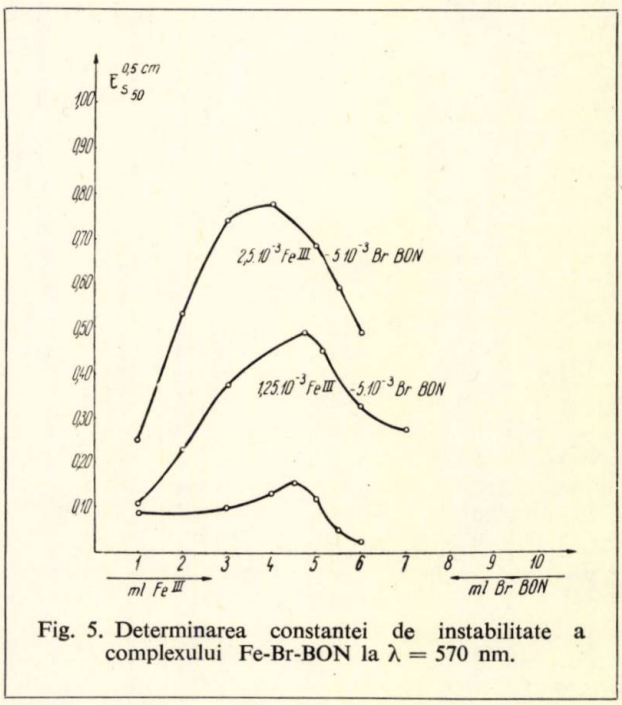


Fig. 5. Determinarea constantei de instabilitate a complexului Fe-Br-BON la $\lambda = 570$ nm.

Folosind amestecuri neechimoleculare de soluţii de Fe^{III} şi reactivi s-au determinat constantele de instabilitate ale combinaţiilor complexe formate. Cu valorile obţinute (fig. 5, 6) s-au calculat aceste constante după formula:

$$K = \frac{c^{m+n-l}\ p^{n-l}\ [(pmn+)\ x\text{-}n]^{m+n}}{[n\text{-}(m\text{-}n)\ x]\ (p-1)^{m+n-l}}$$

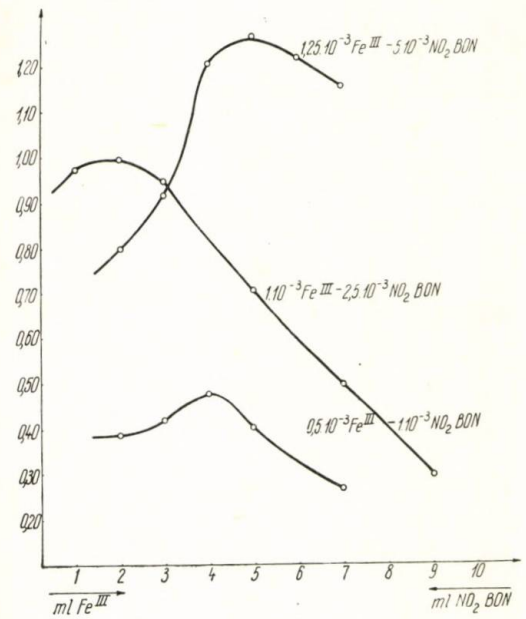


Fig. 6. Determinarea constantei de instabilitate a complexului Fe-NO_2BON la $\lambda = 420$ nm.

în care:

c este concentrația molară a soluției de fier;

p — raportul concentrațiilor molare ale soluțiilor de reactivi față de concentrația molară a soluției de fier;

$m; n$ — coeficienții celor două componente în molecula complexului;

x — compoziția corespunzătoare celei mai mari valori a extincției.

Pentru combinația complexă 1 Fe^{III} — 3 Br-BON rezultă din calcul, o valoare medie a constantei de instabilitate $K_i = 4{,}65.10^{-9}$, iar pentru 1 Fe^{III} — 3 NO_2-BON $K_i = 2{,}9.10^{-8}$. Valorile obținute duc la concluzia că combinațiile complexe arătate au o stabilitate medie asemănătoare cu a amoniacatelor de argint, zinc, cadmiu și nichel.

Pentru a verifica reproductibilitatea metodelor s-au făcut mai multe determinări în paralel cu aceeași cantitate de Fe^{III} cu Br-BON și NO_2-BON. Pentru determinările efectuate s-au calculat dispersia de selecție s^2, eroarea medie pătratică s a unei determinări, cît și eroarea medie pătratică $s_{\bar{x}}$ a mediei de selecție, care au valori mici (de ordinul celor obișnuite în microanaliză), ceea ce confirmă posibilitatea utilizării acestor derivați în scopuri analitice (tabelele 1, 2).

Tabela 1

CALCULUL ERORILOR PATRATICE PENTRU DOZAREA Fe^{III} CU NO_2BON

Nr. crt.	Probe ml sol. Fe^{III} 1.10^{-3} mg/ml luat în analiză	Dozări izolate		Media dozărilor mg/ml	Devieri de la valoarea medie $(X-X_i)$	Eroarea medie patratică a mediei de selecție $S_{\bar{x}}$	Eroarea medie patratică a unei dozări izolate	Dispersia de selecție S^2
		$E\ \frac{1\ cm}{S_{43}}$	μg/ml					
1	5 5 5	0,255 0,257 0,252	0,090 0,095 0,088	0,091	0,001 0,004 0,003	$0{,}16.10^{-2}$	$0{,}28.10^{-2}$	$0{,}08.10^{-4}$
2	10 10 10 10	0,515 0,520 0,525 0,527	0,187 0,189 0,190 0,199	0,191	0,004 0,002 0,001 0,008	$0{,}30.10^{-2}$	$0{,}52.10^{-2}$	$0{,}28.10^{-4}$
3	15 15 15 15	0,640 0,639 0,642 0,645	0,320 0,319 0,322 0,323	0,321	0,001 0,002 0,001 0,002	$0{,}10.10^{-2}$	$0{,}17.10^{-2}$	$0{,}30.10^{-4}$
4	20 20 20 20	0,690 0,685 0,695 0,700	0,397 0,394 0,400 0,405	0,399	0,002 0,005 0,001 0,006	$0{,}27.10^{-2}$	$0{,}47.10^{-2}$	$0{,}22.10^{-4}$
5	25 25 25 25	0,705 0,700 0,695 0,708	0,503 0,500 0,495 0,505	0,500	0,003 0,000 0,005 0,005	$0{,}23.10^{-2}$	$0{,}40.10^{-2}$	$0{,}17.10^{-4}$
6	30 30 30 30	0,752 0,748 0,755 0,745	0,602 0,595 0,604 0,590	0,598	0,004 0,003 0,006 0,008	$0{,}32.10^{-2}$	$0{,}55.10^{-2}$	$0{,}31.10^{-4}$

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - xi)^2}{n-1}; \qquad S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(\bar{x} - xi)^2}{n-1}} \qquad S_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - xi)^2}{n(n-1)}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Tabela 2

CALCULUL ERORILOR PATRATICE PENTRU DOZAREA Fe^{III} CU Br BON

Nr. crt.	Probe ml sol. Fe^{III} 1.10^{-3} mg/ml luat în analiză	Dozări izolate $E^{1\ cm}_{S\ 57}$	µg/ml	Media dozărilor mg/ml	Devieri de la valoarea medie $(X - X_i)$	Eroarea medie patratică a mediei de selecție S_x	Eroarea medie patratică a unei dozări izolate S	Dispersia de selecție S^2
1	5 5 5	0,045 0,043 0,040	0,100 0,095 0,088	0,094	0,006 0,001 0,006	$0,26.10^{-2}$	$0,48.10^{-2}$	$0,24.10^{-4}$
2	10 10 10 10	0,092 0,095 0,090 0,091	0,202 0,211 0,200 0,202	0,204	0,002 0,007 0,004 0,002	$0,42.10^{-2}$	$0,84.10^{-2}$	$0,72.10^{-4}$
3	15 15 15 15	0,131 0,130 0,133 0,131	0,302 0,300 0,306 0,302	0,302	0,000 0,002 0,004 0,000	$0,15.10^{-2}$	$0,3.10^{-2}$	$0,09.10^{-4}$
4	20 20 20	0,185 0,182 0,183	0,400 0,392 0,395	0,396	0,004 0,000 0,001	$0,15.10^{-2}$	$0,27.10^{-2}$	$0,08.10^{-4}$
5	25 25 25 25	0,240 0,242 0,245 0,242	0,500 0,504 0,508 0,504	0,504	0,004 0,000 0,004 0,000	$0,09.10^{-2}$	$0,36.10^{-2}$	$0,13.10^{-4}$
6	30 30 30	0,292 0,295 0,295	0,604 0,608 0,608	0,606	0,002 0,008 0,002	$0,22.10^{-2}$	$0,67.10^{-2}$	$0,48.10^{-4}$

Tabela 3

INFLUENȚA IONILOR STRĂINI ASUPRA DETERMINĂRII Fe^{III} CU NO_2BON

Element	Fe mg	Raportul Fe: element	Forma elementului adăugat	Fe găsit	Diferența	E relativă %
Zn^{2+}	0,5	1 : 6	$Zn\ SO_4$	0,530	+0,030	+6,00
Zn^{2+}	1,0	1 : 3	$Zn\ SO_4$	0,915	—0,015	—1,50
Mn^{2+}	0,5	1 : 2,5	$MnCl_2\ 4H_2O$	0,550	+0,05	+9,00
Mn^{2+}	1,0	1 : 1,25	$MnCl_2\ 4H_2O$	1,00	±0,00	±0,00
Ni^{2+}	0,5	1 : 2,5	$NiCl_2\ 6H_2O$	0,540	+0,04	+8,00
Ni^{2+}	1,0	1 : 1,25	$NiCl_2\ 6H_2O$	1,05	+0,05	+5,00
Al^{3+}	0,5	1 : 2	$Al\ NH_4(SO_4)_2 12H_2O$	0,502	+0,02	+4,00
Al^{3+}	1,0	1 : 1	$Al\ NH_4(SO_4)_2 12H_2O$	1,020	+0,02	+2,00
Mg^{2+}	0,5	1 : 2	$MgCl_2\ 6H_2O$	+0,510	+0,01	+2,00
Mg^{2+}	1,0	1 : 1	$MgCl_2\ 6H_2O$	—0,980	—0,02	—2,00
Ca^{2+}	0,5	1 : 8	$Ca\ Cl_2$	0,495	—0,005	—1,00
Ca^{2+}	1,0	1 : 4	$Ca\ Cl_2$	1,000	±0,000	±0,00

De asemenea, s-a studiat influența ionilor străini (tabela 3), în cazul dozării Fe^{III} cu NO_2-BON, care pot avea efect asupra modificării culorii combinației complexe obținute, reacționînd cu reactivii amintiți, sau pot schimba starea sistemului (9). Această influență a fost studiată folosind soluții conținînd 1 mg Fe^{III}/ml și soluții de nichel, mangan, zinc, aluminiu, calciu, magneziu conținînd 1—4 mg/ml. Din calculul erorilor relative pentru aceste determinări rezultă că ionii menționați nu împiedică dozarea Fe^{III}.

Concluzii

Metodele spectrofotometrice de determinare a Fe^{III} cu derivații bromurați și nitro ai BON pot fi utilizate pentru determinări microanalitice, formînd compuși cu stabilitate mare și intens colorați.

De asemenea cu acești reactivi se pot identifica cantități foarte mici de Fe^{III}, de ordinul fracțiunilor de microgram.

Metoda este specifică, derivații Br-BON și NO_2-BON dînd reacție de culoare numai cu Fe^{III}.

Bibliografie

1. Majumdar, A. K. și Savariar, C. P. În: Anal. Chim. Acta, 21, 1959, p. 47—52.
2. Cherchesov, A. I. și Zhigalkina, T. S. În: Tr. Astrahansk Tehn. Inst. Rybn. Prom. 8, 1962, p. 25—49.
3. Cherchesov, A. I. și Zhigalina, T. S. În: Zavod, Labor. 27, 1961, p. 659.
4. Cailliot, E. J., Fr. M. 1931, 6 aug. Appl. iul., 1961.
5. Jiro Nikuni, Kazufumi, Yagi și Yoshitaka Yagiu. Mem. Inst. Sci. Ind. Research, Osaka, Univ. 6, 1948, p. 84—86.
6. Armeanu, V., Costinescu, P. și Călin, C. Lucrare sub tipar.
7. Dick, I. și Murgu, N. În: Rev. Chim. 12, 1964, p. 757.
8. Job, P. În: Ann. Chim., 10, 1928.
9. Sandell, E. B. Colorimetric determination of traces of metals. 1959, Inter. Sci. New-York.

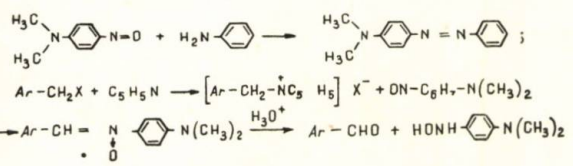
V. Galea, N. Preda și L. Gilău

Date toxicologice comparative ale 4-DAB și *p*-nitrozodimetilanilinei

În ultimele decenii, acțiunea biologică și toxicologică a substanțelor chimice a devenit o problemă de actualitate, în special acțiunea lor cancerigenă. În literatura universală se menționează peste 450 de substanțe cancerigene, dintre care aproape jumătate sînt hidrocarburi aromatice policiclice și derivații lor, restul fiind coloranți azoici, amine aromatice, precum și alte tipuri de substanțe chimice minerale și organice care pot fi materii prime și contaminatoare. O tabelă reală a situației nu se poate prezenta, deoarece cele mai multe substanțe nu au fost cercetate în mod satisfăcător, iar unele clase studiate cu preferință au fost urmărite numai după ce s-a cunoscut activitatea cancerigenă a unor reprezentanți.

Acesta este cazul și al clasei de substanțe formate din nitrozoamine. Abia în anul 1954 au început cercetările [2], cu ipoteza formării unor metaboliți toxici ai nitrozodimetilaminei care induce cancerizarea [6; 13]. Mai tîrziu, Drückrey și colaboratorii [3] prezintă aspectele acțiunii cancerigene ale unei serii întregi de nitrozoamine substituite, care, administrate în doze mici și timp îndelungat, dau naștere mai devreme sau mai tîrziu, la tumori canceroase. Ca substanță tipic cancerigenă la șobolan este 4-DAB, fiind și substanță de referință a cancerului hepatic la șobolani. Între timp, nitrozodimetilaminele au devenit obiectul unor cercetări vaste și aprofundate, avînd ca ipoteză acțiunea ireversibilă a dozelor mici.

Toxicitatea unor derivați similari, dar deosebiți ca structură a preocupat pe cercetători datorită eventualelor lor efecte ireversibile. Astfel, s-a început investigarea *p*-nitrozodimetilanilinei (DMNA) [13], substanțe ce se întrebuințează în sintezele organice la prepararea azocoloranților [9], precum și în tehnica procesului de sintetizare a aldehidelor aromate după Kröhnke.

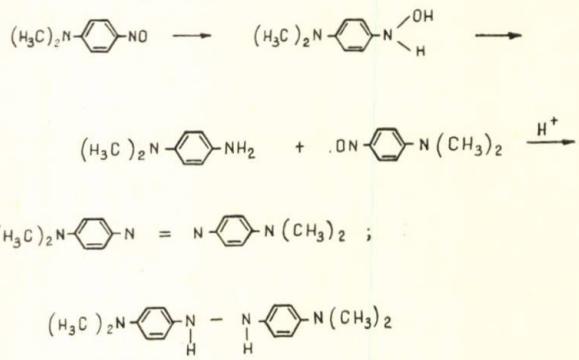


Admițînd că nitrozoderivatul poate trece cu ușurință în amină, ar putea lua naștere pe parcursul metabolizării o serie de produse cu toxicitate variată, în funcție de structura substanțelor respective.

Cunoscînd încă din anul 1935 acțiunea cancerigenă a derivaților azoici la șobolani, cu *O*-aminoazotoluenul (OAT), cu *p*-dimetilaminoazobenzen (4-DAB) [12, 5], se presupunea că în general azocoloranții nu prezintă siguranță în privința inocuității lor. Se presupunea la început, iar alți cercetători mai persistă și acum în ipoteza că acțiunea cancerigenă a acestor coloranți se datorează produselor care iau naștere prin ruperea legăturii azoice, respectiv din 4-DAB ia naștere dimetilparafenilendiamină (DMFD) și anilină, observații semnalate și de alți autori [8]. Kesler și colaboratorii [4] presupun că acțiunea principală a derivaților metabolici se produce asupra sistemelor enzimatice NAD și dehidrogenaza 3-fosforil-gliceraldehidei. Afirmațiile acestea nu erau suficient de convingătoare, deoarece toxicitatea componentelor respective nu se suprapune unei acțiuni de inducere tumorală hepatică.

Alte studii recente asupra coloranților azoici și a acțiunile lor arată că 8% din colorantul ingerat este fixat în țesut (soții Miller citat de Manchon 7), lansînd ipoteza unei fixări intracelulare a coloranților azoici cu obținerea în ficat a proteinei colorant; Miller și Baumann, citat de Manchon [7], susțin că aminele ce iau naștere prin metabolism nu generează hepatoame; în schimb legarea de proteină, care s-ar face prin grupa — $N(CH_3)_2$, ar putea fi considerată responsabilă de acțiunea cancerigenă [10]. Deci, se presupune mai degrabă o reacție moleculară interesînd macromoleculele încărcate cu azocolorant, care ar fi cauza principală, iar aceasta ar fi cu atît mai mică cu cît capacitatea de disociere a compusului este mai mare. Cu cît disocierea este mai ușoară, cu atît cumulația se reduce și acțiunea se îndepărtează în timp. Într-adevăr, la substanțele de acest tip și în special la acțiunea nitrozoaminelor în timp, se constată că aceasta este legată de structura lor (tabela 1).

În ipoteza acestor date, DMNA ar putea să treacă prin trepte de metabolizare, cu formarea derivaților azoici asemănător cu 4-DAB:



În caz afirmativ, DMNA trebuie să prezinte toxicitate asemănătoare cu 4-DAB și să fie cancerigenă, cu o acțiune mai mare sau mai mică, ținînd seamă că pe structura 4-DAB, în poziția para, există o grupare dimetilamino considerată cancerigenă, în alte condiții.

Metoda de lucru

S-a lucrat pe șobolani albi de 100 g, cărora li s-au administrat zilnic 70 mg DMNA amestecată în lapte (1/8 din DL). Administrarea a durat timp de 7 zile pînă la însumarea a circa 490 mg DMNA pe șobolan. După 7 zile animalele au fost sacrificate, recoltîndu-se organele și sîngele. Fiecare organ a fost prelucrat separat și extras cu eter etilic. Materialul s-a omogenizat cu 0,5—1 g oxid de magneziu și cu sulfat de sodiu anhidru, pînă la deshidratare completă, apoi s-a extras cu eter etilic. Extractul etilic a fost evaporat la sec și examinat cromatografic. Cromatografierea s-a făcut aplicînd metoda lui Stahl [11] pe silicagel G cu sistem de irigare eter etilic, eter de petrol, ester acetic [5; 5:1], obținîndu-se spoturi de culoare violetă și galbenă. Pentru verificarea spoturilor obținute și a *Rf* s-a făcut sinteza *p-p'*-bis(dimetilaminoazobenzenului), plecînd de la DMNA preparată prin reducerea cu zinc și acid clorhidric și condensarea *p*-nitrozodimetilanilinei cu dimetilparafenilendiamină (identitatea substanțelor a fost confirmată spectrofotometric în I.R.).

Rezultate și discuții

Din extractul stomacal, prin cromatografie în strat subțire, se obțin următoarele spoturi: la start un spot greu deplasabil, de culoare brun-roșcat, cu $Rf = 0{,}05$; un spot galben-citrin, cu $Rf = 0{,}82$, iar aproape de front apare un spot cu $Rf = 0{,}93$. Analiza substanțelor și verificarea repartiției cu produsul sintetizat prin procedeele menționate în vitro arată că două spoturi sînt identice, cel cu $Rf = 0{,}82$ și spoturile de la start cu $Rf = 0{,}05$. Se mai constată că produsul sintetizat conține încă DMNA cu $Rf = 0{,}64$, pe cînd în stomac DMNA este absent (fig. 1).

Tabela 1

CARCINOAME PRODUSE DE NITROZAMINE

Nr. crt.	Substanța administrată	Doza totală administrată, mg/kg	Specia animalului	Calea de aplicare	Localizarea tumorii	Autorul
1	*N*-dimetilnitrozamină	500	șobolan	oral	ficat, rinichi plămîni	Bernes J. M., Megee P. N. (1954, 1956) Schmähl D., Preussmann R. (1959) Zakf G., Singer E. I., Popper H. (1960)
2	*N*-Dietilnitrozamină	700	șobolan	oral	ficat, rinichi	Schmähl D., Preussmann R. (1960) Schmähl D., Thomas C. (1962) Schmähl D. 1963.
			șobolan	inhalare	ficat, rinichi	Dontenwill W., Mohr U., Zagel M. (1962)
			șobolan	rectal	ficat	Schmähl D., Thomas C., König K. (1963)
			hanster auriu	sondă inhalare subcutan	trahee, plămîni	Dontenwill W., Mohr U., (1961) Dontenwill W., Mohr U., — Zagel M. (1962)
			cobai	oral	ficat	Drückrey H., Steinhoff O. (1962) Thomas C., Schmähl D., (1963) Argus M. F., Hoch-Ligeti C. (1963)
			șoarece	oral	ficat	Schmähl D., Thomas C., Konig K. (1963)
3	*N*-Dibutilnitrozamină		șobolan	oral	ficat, vezica	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Müller M. (1962)
4	*N*-Diamilnitrozamină	28 000	șobolan	oral subcutan	ficat, plămîni	Drückrey H., Preussmann R. (1962)
5	*N*-Etilbutilnitrozamină		șoarece	oral	prestomac	Drückrey H., Preussmann R., Scheld G. (1963)
6	*N*-Nitrozometiluree		șobolan	oral	prestomac	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Müller M. (1961)
7	*N*-Nitrozo-*N*-metiluretan		șobolan	oral i.v.	stomac, plămîni	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Müller M. (1961) Thomas C., Schmähl D. (1963) Hackmann C. (1963)
8	*N*-Nitrozomorfolina	700	șobolan	oral	ficat	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Blum G. (1961)
9	*N*-Nitrozopiperidina	2 000	șobolan	oral	i.v. ficat, esofag	
10	*N*-Propilnitrozamina	2 000	șobolan	oral	ficat	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., M. Müller (1961, 1962)
11	*N*-*N*-Dinitrozopiperazin		șobolan	oral	faringe	Idem și Hackmann C. (1963)
12	*N*-di-izopropilnitrozamină	6 000	șobolan	oral	ficat	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Müller M. (1961)
13	*N*-nitrozo-*N*-metilanilin		șobolan	oral	esofag	Hackmann C. (1963)
14	Dimetilnitrozamină	40 000	șobolan	oral	modif. cistice	Drückrey H., Preussmann R., Schmähl D., Müller M. (1961, 1962)
15	*N-bis*-β-hidroxiacetilnitrozamina		șobolan	oral	ficat	
16	Dimetilnitrozoalina	11 700	șobolan	oral	ficat, tinus	Galea V., Preda N. (1965)
17	*N*-*N*-trimetilnitrozoureea	1 593	șobolan	oral	sistem-nervos	Ivankovič S., Drückrey H., Preussmann R. (1965)
18	1-3 *bis*(2cloretil) 1-nitrozourea		șobolan	oral	leucemie	Glynn P., Heeler W., Bonnie J., Bowdon (1965)
19	*N*-*N*-dimetil-*N*,*N'*-dinitrozoftalamida	4 075	șobolan	oral	stomac	Mary F., Ergus I., Arcos C., Corenelia Hoch-Ligeti (1965)

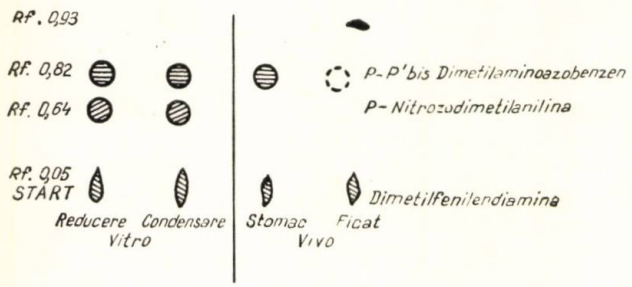


Fig. 1

Schema cromotoplăcii cu silicagel „G". Sistem de developare: eter de petrol—eter etilic—eter acetic (5:5:1). Strat de silicagel 250 μ.

Extractul de ficat are două spoturi colorate, unul aproape de front, care este identic cu cel din stomac ($Rf = 0,93$), un spot fluorescent la UV, cu filtrul Wood, cu $Rf = 0,82$, iar altul la start de culoare roz, care este asemănător cu cel din stomac, şi sinteză cu $Rf = 0,05$, care se presupune că ar fi dimetilparafenilendiamină.

Cele două spoturi galbene se confirmă a fi derivaţii azoici obţinuţi prin sinteză; spotul de la front neidentificat este un derivat apropiat, care nu se află în produsul de sinteză. În spotul de la start s-a pus în evidenţă dimetilparafenilendiamină care, fiind mai polară, nu s-a deplasat; *Rf* în condiţiile de mai sus este egal cu 0,05. Important este că în condiţiile metabolismului ia naştere în organism *p-p'*-bis-(dimetilaminoazobenzen, verificat şi prin sinteză, şi că *p*-nitrozodimetilanilina este o substanţă cu potenţial cancerigen ca şi 4-DAB, cu care se aseamănă structural foarte mult.

Datele obţinute prin metodologia amintită confirmă ipoteza autorilor prin care *p*-nitrozodimetilanilina formează un derivat azoic, şi că deja în stomac încep primele trepte ale metabolizării substanţei. În ficat nu s-a identificat direct derivatul azoic, în schimb după hidroliza alcalină a ficatului s-a putut extrage un colorant azoic care este asemănător *p-p'*-bis-dimetilaminoazobenzenului şi de asemenea 4-DAB.

Concluzii

Cercetările experimentale pe şobolani cu *p*-nitrozodimetilanilina pentru a se stabili toxicitatea şi mecanismul de acţiune arată că în ţesuturi ia naştere un produs asemănător 4-DAB. Produsul de metabolizare a fost verificat şi pe cale sintetică în vitro. În lucrare se arată că există posibilitatea de sinteză în organism a substanţei cancerigene, plecînd de la substanţe iniţial necancerigene.

Bibliografie

1. Albert, S. şi Johnson, R. M. În: Cancer, Res. **14**, 1954, p. 271.
2. Barnes, J. M. şi Megee, P. N. În: Brit. J. Industr. Med. **11**, 1954, p. 167.
3. Druckrey, H., Preussmann, R., Schmahl, D. şi Müller, M. În: Naturwisenschaphtion **48**, 1961, p. 134.
4. Kensler, C. J., Dexter, S. O. şi Rhohds, C. P. În: Cancer Res. **2**, 1942, p. 1.
5. Kinosita, R. În: Gann, **34**, 1940, p. 165, Trans. Soc. Poth. Japonicae **27**, 1942, p. 665; Yale, Y. Biol. Med. **12**, 1940, p. 287.
6. Magee, R. N. şi Barnes, J. M. În: Brit. J. Cancer **10**, 1956, p. 114.
7. Manchon, P. În: Biologie Medicale. **44**, nr. 2, 1965, p. 160.
8. Miller, E. C., Miller, J. A. Sapp, R. W. şi Webwr, B. În: Cancer Res. **9**, 1949, p. 336.
9. Neniţescu, D. C., Chimie organică, I. Editura tehnică, Bucureşti, 1960, p. 530.
10. Sasaki, T. şi Yoshida, T. Virchws Arch. Path. Anat. Phisiol, 1935, p. 295, 175.
11. Sthal, E. Dünnschicht cromatographie, Springer Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962.
12. Truhaut, R. În: Bull. Soc. Sci. Hyg. Alim. 1955, p. 43, 79, 1962, p. 50, 77.
13. Preda, N. În: Farmacia 3, 1966, p. 139.

PROTECŢIA MUNCII

RECOMANDAŢII PRIVIND IGIENA ŞI PROTECŢIA MUNCII ÎN PROCEDEUL DE SUDARE CU ARC ELECTRIC ÎN ATMOSFERĂ DE ARGON

M. Dumitrescu

Realizarea în cele mai bune condiţii a investiţiilor din toate sectoarele industriei naţionale reclamă practicarea unor procedee tehnologice moderne, care să asigure o calitate deosebită a lucrărilor şi o productivitate ridicată.

Sudarea cu arc electric în atmosferă de argon a metalelor constituie un procedeu tehnologic care este în prezent foarte mult folosit, mai ales în realizarea investiţiilor din sectorul industriei chimice.

Acest procedeu este folosit aproape în mod exclusiv pentru sudarea metalelor neferoase (aluminiu, cupru etc.) şi a oţelurilor aliate.

Se cunoaşte că, în industria chimică, metalele neferoase şi oţelurile aliate sînt folosite într-o proporţie ridicată.

Astfel, pentru realizarea căilor de curent în instalaţiile de electroliză, unde sînt de transportat zeci de mii de amperi la distanţe apreciabile, se folosesc bare de cupru sau de aluminiu de secţiune foarte mare. Sudarea unor bare de secţiune mare ridică dificultăţile tehnologice importante, care au putut fi rezolvate prin folosirea procedeului de sudare cu arc electric în atmosferă de argon.

Sudarea rezervoarelor sau a diferitelor recipiente, confecţionate din aluminiu, din aliajele acestuia sau din oţeluri aliate, folosite în industria chimică, industria alimentară etc., sau în tehnica nucleară, se execută în general — prin procedeul tehnologic menţionat.

În ţara noastră, practicarea acestui procedeu tehnologic se extinde din ce în ce mai mult, astfel încît la aplicarea lui este necesar să se adopte anumite măsuri specifice privind igiena şi protecţia muncii.

Comisia nr. VIII din cadrul „Institutului Internaţional de Sudură" în documentul nr. I. I. S-119-63

a elaborat anumite recomandații provizorii privind igiena și protecția muncii pentru sudarea cu arc electric în atmosferă de argon.

Prevederile din acest document pot constitui un îndreptar extrem de prețios, astfel încît cunoașterea lor prezintă o reală valoare practică.

★

Procedeul de sudare cu arc electric în atmosferă de argon se prezintă în două variante, și anume:

— Sudarea cu arc electric în atmosferă inertă de argon cu electrod infuzibil din tungsten, procedeu care este cunoscut sub denumirea TIG (Tungsten inert gas);

— sudarea cu arc electric în atmosferă inertă de argon cu electrod fuzibil, procedeu cunoscut sub denumirea MIG (Metall inert gas).

Procedeul TIG (fig. 1) folosește un arc electric care se formează între un electrod infuzibil (din tungsten) și piesa care trebuie sudată. Arcul electric și baia în stare de fuziune sînt protejate printr-un curent de gaz (argon). Metalul de adaos apare sub forma unui fir separat, ca în cazul sudării oxi-acetilenice.

În funcție de metalele care trebuie să fie sudate, arcul poate fi alimentat fie în curent continuu, fie în curent alternativ. Instalațiile de sudare destinate acestui procedeu posedă, de obicei, un circuit auxiliar sub forma unui generator de înaltă frecvență, care întreține un mic arc electric. Procedeul TIG poate fi folosit pentru sudare manuală sau sudare automată.

Procedeul MIG (fig. 2) folosește un arc electric care se formează între extremitatea electrodului fuzibil, care constituie și metalul de adaos, și piesa care trebuie sudată. Arcul electric și întreaga baie de metal în fuziune sînt protejate într-o atmosferă de argon.

În general, problemele legate de igiena și protecția muncii la procedeele de sudare TIG și MIG sînt, în anumită măsură, similare cu cele ce se ivesc în sudarea cu arc electric cu electrozi înveliți. Cu toate acestea, în aplicarea acestor procedee de sudare apar anumite probleme specifice, care vor fi expuse și analizate în cele ce urmează.

2. **Probleme speciale de igiena și protecția muncii**

2.1 *Gazele folosite sau generate în procedeul de sudare*

Gazele folosite sau generate în procedeele de sudare TIG și MIG și care pot prezenta un anumit pericol pentru sudori sînt: argonul, ozonul, oxizii de azot, produsele rezultate din descompunerea derivaților clorurați ai hidrocarburilor alifatice, în special cînd este vorba de tricloretilena, percloretilena și tetraclorură de carbon.

Este important de a sublinia faptul, că expunerea sudorilor la astfel de gaze în timpul operațiilor de sudare trebuie să fie prevenită, mai ales atunci cînd sudarea se efectuează într-un spațiu închis sau într-un spațiu insuficient ventilat, astfel încît alimentarea cu aer proaspăt se face în condiții defavorabile.

2. 2. *Argonul*

Argonul nu se prezintă ca un gaz toxic. Cu toate acestea, este periculos de a avea scăpări importante

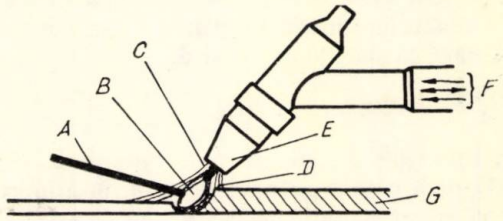


Fig. 1. Procedeul de sudare TIG:
A — metal de adaus; *B* — arc electric; *C* — electrod infuzibil (Tungsten); *D* — argon; *E* — ajutaj; *F* — alimentare (argon, apă de răcire, curent electric); *G* — piesa de sudat.

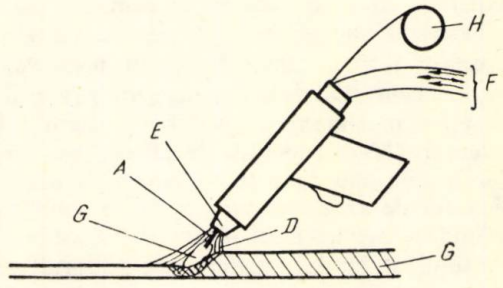


Fig. 2. Procedeul de sudare MIG:
A — firul electrod; *B* — arc electric; *D* — argon; *E* — ajutaj; *F* — alimentare (argon, apă de răcire, curent electric); *G* — piesă de sudat; *H* — dispozitiv pentru alimentarea cu fir electrod.

de argon în instalație, mai ales în spații închise sau insuficient ventilate, întrucît în acest fel argonul se substituie oxigenului din atmosferă și provoacă o stare de asfixie.

2. 3. *Ozonul*

Radiația ultravioletă emisă în timpul operațiilor de sudare prin procedeele TIG și MIG este cu mult mai mare decît în cazul sudării cu arc electric cu electrozi înveliți.

Această radiație se propagă în toate direcțiile și poate transforma o parte din oxigenul din atmosferă în ozon. Această transformare poate avea loc la distanțe care depășesc cu mai mult de un metru locul arcului electric.

Din această cauză, este necesar ca printr-o ventilație locală, concentrația de ozon să se mențină la o valoare inferioară unui maximum admisibil.

În prezent se dispune de informații experimentale suficiente pentru a se putea afirma că, atunci cînd se folosește argonul drept gaz protector, se produc cele mai ridicate concentrații de ozon; de asemenea, atunci cînd se sudează aluminiu se formează o mai mare cantitate de ozon, decît în cazul sudării oricăror altor metale.

Spre deosebire de trecut, ozonul se dovedește ca un gaz iritant pentru căile respiratorii.

Expunerea sudorilor la concentrații ridicate de ozon poate avea ca rezultat inflamația accentuată a plămînilor.

În cazul unor concentrații mai reduse, pot să apară afecțiuni ale ochilor, ale nasului, ale gîtului, iar sudorii să manifeste semne de oboseală, cu depre-

siuni şi dureri de cap. Concentraţia maximă admisibilă pentru ozon a fost stabilită în anul 1961 de către Conferinţa americană pentru igienă industrială la 0,1 părţi la un milion părţi de aer.

2. 4. *Oxizii de azot*

În operaţiile de sudare prin procedeele indicate pot să apară o serie de oxizi de azot, însă în general nu se ia în consideraţie decît bioxidul de azot. Datele experimentale disponibile arată că formarea bioxidului de azot rezultă în urma unei reacţii chimice dintre oxigenul şi azotul din aer, sub efectul unei călduri puternice produse de arcul electric.

Oxizii de azot se produc în cantităţi mai mici decît în cazul sudării cu arc electric cu electrozi înveliţi, astfel încît, chiar în cazul unei ventilaţii reduse, concentraţia de oxizi de azot poate fi inferioară unui maximum admisibil. În cazul folosirii procedeului TIG în operaţii de tăiere, pot avea loc emisiunile cele mai ridicate de bioxid de azot.

Bioxidul de azot este un gaz puţin solubil şi, în consecinţă, el are un efect iritant redus asupra ochilor, nasului şi gîtului, astfel încît sudorul nu este avertizat, deşi poate că a inhalat o doză toxică apreciabilă. Consecinţele acestei intoxicări pot să apară mai tîrziu, după cîteva ore sau chiar cîteva zile, sub forma unei grave inflamaţii a plămînilor, putînd să ducă chiar la un edem pulmonar acut. Concentraţia maximă admisibilă pentru bioxid de azot s-a stabilit la 5 părţi la un milion părţi de aer.

2. 5. *Descompunerea derivaţilor cloruraţi ai hidrocarburilor alifatice, în special a tricoloretilenei, a percloretilenei şi a tetraclorurii de carbon*

Tricloretilena, percloretilana şi tetraclorura de carbon sînt utilizate în operaţiile de degresare a pieselor care sînt supuse sudării prin procedeele TIG şi MIG.

Expunerea sudorilor la concentraţii excesive de astfel de substanţe poate da naştere la turburări care se manifestă prin oboseală, somnolenţă, dureri de cap, irascibilitate şi turburări de atenţie.

Concentraţiile maxime admisibile pentru cei trei solvenţi indicaţi sînt următoarele:

— tricloretilena: 100 părţi la un milion părţi de aer (în S.U.A.); 40—60 părţi la un milion părţi aer (în Europa);

— percloretilena: 100 părţi la un milion părţi de aer;

— tetraclorura de carbon: 25 părţi la un milion părţi de aer.

În prezenţa arcului electric, substanţele indicate pot da naştere la fosgen. Aceşti solvenţi se găsesc fie sub forma unor urme rămase pe piesele care au fost supuse degresării, fie sub formă de vapori, în atmosferă, circulînd de la locul unde se produce degresarea pînă la locul unde are loc sudarea pieselor.

Sub acţiunea unor curenţi favorabili de aer, vaporii de tricloretilenă pot parcurge o distanţă de peste 60 m.

Fosgenul, a cărui limită admisibilă este de o parte la un milion părţi de aer, se formează plecîndu-se de la derivaţii cloruraţi ai hidrocarburilor alifatice, în prezenţa aerului şi sub influenţa căldurii, a radiaţiilor ultraviolete şi a ozonului, toate acestea produse de arcul electric.

Fosgenul are un miros neplăcut şi caracteristic, iritînd într-o măsură redusă nasul şi gîtul. Expunerea sudorului la o doză toxică de fosgen provoacă o inflamaţie gravă a plămînilor, putînd duce la un edem acut, după cîteva ore sau cîteva zile

2. 6. *Radiaţia*

Radiaţia emisă în timpul sudării cu arc electric în atmosferă de argon diferă de aceea emisă la sudarea cu arc electric cu electrozi înveliţi.

În cazul sudării prin procedeele TIG şi MIG, rezultă o radiaţie puternică şi variată de ultraviolete, care este capabilă să producă ozon pînă la o distanţă de un metru de la locul arcului electric. Această radiaţie depinde şi de intensitatea curentului cu care sudează, ca şi de materialul care se sudează, fiind mai intensă în cazul aluminiului. Radiaţia generatoare de ozon are o lungime de undă inferioară la 2 000 Å. Radiaţia, a cărei lungime de undă este de 2 500—3 000 Å, provoacă o conjuctivită la ochi şi arsuri pe piele. În domeniul 2 500—3 000 Å, radiaţia emisă este de 20—40 ori mai mare decît în cazul sudării cu arc electric cu electrozi înveliţi.

Radiaţia vizibilă este de asemenea, mult mai intensă, mai ales în procedeul MIG. Aceste radiaţii vizibile, împreună cu radiaţia ultravioletă, distrug fibrele textile, astfel încît îmbrăcămintea sudorilor prezintă o uzură apreciabilă după una pînă la două luni.

Radiaţia infraroşie poate avea un efect nociv asupra ochilor, putînd provoca cataracte.

2. 7. *Măsuri preventive privind radiaţia*

Împotriva radiaţiei emise în timpul sudării cu arc electric în atmosferă de argon este necesar a se adopta anumite măsuri preventive, în special este necesar a fi feriţi ochii şi pielea sudorului.

În ceea ce priveşte protecţia ochilor, se consideră că la procedeul TIG şi MIG este necesar a se folosi ecrane de protecţie din sticlă de o culoare mai închisă decît în cazul sudării cu arc electric cu electrozi înveliţi, pentru acelaşi amperaj. În ceea ce priveşte protecţia împotriva razelor infraroşii, este necesar a se adopta măsuri speciale pentru a evita încălzirea ecranelor de sticlă. Acest lucru se realizează fie cu ajutorul unei îmbrăcăminţi speciale aşezate pe ecranele de protecţie, care reflectă radiaţia termică, fie cu ajutorul unei sticle speciale care absoarbe căldura, aşezată la o distanţă de circa un milimetru în faţa sticlei filtrante a ecranelor de protecţie.

De asemenea este necesar de a fi protejată pielea sudorului împotriva radiaţiei ultraviolete, fie directă, fie indirectă, care este eventual reflectată de anumiţi pereţi sau obiecte înconjurătoare. Sudorul trebuie să aibă protejată partea frontală a corpului, folosind

în acest scop o cască prevăzută cu un guler din piele, care să-i acopere gîtul, un pieptar din piele, mînuși și manșete.

2. 8 *Radioactivitatea*

Problema apariției radioactivității se pune atunci cînd în procedeul TIG se folosește un electrod influzibil de tungsten aliat cu thoriu în proporție de 1—2%, element care este ușor radioactiv. Cercetările întreprinse în această problemă au arătat că o concentrație admisibilă de particule radioactive nu este depășită decît în cazul sudării în spații complet închise și neventilate. În condiții normale de lucru se consideră că problema radioactivității nu poate să apară datorită utilizării electrodului de tungsten aliat cu thoriu.

2.9. *Emanațiile produse de arcul electric*

Emanațiile produse de arcul electric sînt formate din particule solide sau solidificate provenite prin condensare, pornind de la stare gazoasă care rezultă din volatilizarea metalului topit și care este însoțită de o reacție chimică de oxidare. Particulele proaspăt formate au un diametru inferior unui micron, astfel încît ele pot pătrunde foarte ușor în alveolele pulmonare. Este de subliniat faptul că emanațiile proaspete, care conțin diferite metale, pot da o „febră a emanațiilor metalice" în cazul cînd acestea sînt inhalate în cantități mari.

Compoziția chimică a emanațiilor produse de arcul electric în cursul operațiilor de sudare prin procedeele TIG și MIG depinde de compoziția metalului sudat, de compoziția metalului de adaos, de diferite substanțe care pot acoperi metalul de sudat și, în sfîrșit, de reacțiile de oxidare care pot lua naștere.

În general, se poate afirma că emanațiile depind de densitățile de curent cu care se sudează.

În cazul sudării oțelurilor aliate cu crom prin aceste procedee de sudare, oxidul de fier formează cea mai mare parte constituentă a acestor emanații.

În acest caz, concentrația maximă admisibilă de 15 mg/m³ aer nu trebuie să fie depășită. În ceea ce privește concentrația de crom, sub formă de oxid de crom (CrO_2), conținutul-limită este de 0,1 mg/m³ aer.

Pînă în prezent nu a fost încă elucidat pericolul pe care-l prezintă pentru starea sănătății sudorilor expunerea la acțiunea oxidului de aluminiu aflat sub formă de emanații produse de arcul electric. Unele cercetări experimentale dovedesc că praful de aluminiu sau de anumite emanații compuse din amestecuri de siliciu cu alumină au o acțiune dăunătoare asupra plămînilor.

În consecință, este recomandabil a se menține sub 15 mg/m³ aer, concentrația în emanații care rezultă în cazul sudării aliajelor de aluminiu în care siliciul se află numai sub formă de impurități. În cazul cînd siliciul este prezent într-o proporție apreciabilă, concentrația totală în emanații trebuie să fie de așa natură încît conținutul în siliciu să nu depășească 0,1 mg/m³ aer.

Sudarea cuprului prin procedeul MIG dă naștere la vapori de cupru, care pot produce turburări asupra sănătății sudorilor. Conținutul maxim admisibil este preconizat la 15 mg/m³ aer. Printre elementele care intervin în aliajele de cupru apare în mod frecvent zincul, a cărui volatizare are loc în mod intens în procedeele de sudare TIG și MIG.

3. Manipularea utilajelor și a materialelor folosite în procedeele TIG și MIG

3.1. *Instalațiile de sudare*

Măsurile generale de protecția muncii privind manipularea instalațiilor de sudare cu arc electric rămîn valabile și în cazul procedeelor TIG și MIG. Se vor menționa numai anumite aspecte specifice acestor procedee.

Instalația de sudare cu arc electric în atmosferă de argon cuprinde, în general, și un circuit de stabilizarea arcului electric, care se face cu un circuit de înaltă frecvență.

Tensiunea în gol a instalației de sudare este ridicată, fapt pentru care este necesar să se adopte măsuri suplimentare.

O instalație de sudare, avînd o tensiune ridicată în gol, prezintă un pericol grav în cazul unui defect de izolație, astfel încît este necesar ca această izolație să fie bine executată.

La unele instalații există un dispozitiv care dă o tensiune de repaos scăzută, tensiunea ridicată stabilindu-se în momentul amorsării arcului electric cu ajutorul unor scîntei electrice de înaltă frecvență. Funcționarea releului care asigură acest lucru trebuie verificată în mod frecvent.

Arcul electric pilot, care amorsează și întreține arcul electric principal, trebuie să lucreze la o frecvență ridicată, această frecvență fiind de ordinul kiloherzilor.

3.2. *Gazul protector. Transportul și manipularea tuburilor cu gaze*

Severitatea prescripțiilor privind controlul și supravegherea recipientelor cu gaze sub presiune elimină, în cea mai mare parte, explozia acestor recipiente în serviciu normal. Este necesar să se acorde o atenție deosebită robinetelor tuburilor cu gaze care sînt mult mai expuse deteriorărilor.

În atelierul respectiv tuburile vor fi folosite în picioare, fiind așezate de preferință în compartimente speciale. Pentru transportul și utilizarea tuburilor pe șantiere se vor folosi cărucioare speciale. Robinetele tuburilor vor fi protejate cu un manșon care se înșurubează pe tub.

O încălzire exagerată a tuburilor încărcate cu gaze duce la o creștere a presiunii interioare și periclitează, deci, rezistența tubului. Se va evita orice încălzire exagerată a tuburilor încărcate, depozitarea lor făcîndu-se în spații închise, construite din materiale necombustibile și lipsite de orice substanțe inflamabile.

Se va evita depozitarea inutilă a tuburilor în ateliere și pe șantier, iar după terminarea operațiilor de sudare, tuburile vor fi bine închise, chiar dacă tubul este complet golit.

Este interzis a se introduce un gaz străin în tub destinate unui anumit gaz, întrucît în acest fel pot să apară accidente grave.

3.3. *Tricloretilena și alte substanțe folosite pentru degresare*

Pentru degresarea pieselor de sudat se folosește tricloretilena, percloretilena și alți solvenți. Operațiile de degresare se practică, în special, atunci cînd se sudează aluminiu, aliaje de aluminiu și oțeluri inoxidabile.

Despre toxicitatea acestor solvenți, ca și despre posibilitatea formării de fosgen, sub influența căldurii, radiației și ozonului s-a vorbit.

Se va avea în vedere ca degresarea să se facă în instalații prevăzute cu dispozitive de condensare și de ventilație, care să mențină conținutul de astfel de substanțe în mediul ambiant la valori admisibile. Întrucît există riscul formării fosgenului, spațiile în care se sudează trebuie să fie distincte și ventilate în mod corespunzător. Piesele care se sudează trebuie să fie perfect șterse de orice urme de astfel de solvenți înainte de a fi supuse operațiilor de sudare.

4. Ventilația încăperilor

Necesitatea unei ventilații generale și locale este tot atît de mare în cazul sudării cu arc electric în atmosferă de argon, ca și în cazul sudării prin procedeele clasice.

În cazul procedeelor TIG și MIG apare în mod suplimentar faptul că ventilația trebuie să fie instalată în așa fel, încît curentul de aer să nu afecteze protecția arcului electric făcută de gazul argon. Deci, trebuie să se facă încercări prealabile, astfel încît instalația de ventilație să nu afecteze operațiile de sudare.

5. Protecția individuală

5.1. *Îmbrăcămintea*

După cum s-a arătat sudarea cu arc electric în atmosferă de argon produce o puternică emisie de radiații ultraviolete. Din această cauză, sudorul trebuie să poarte o îmbrăcăminte corespunzătoare. S-a observat că fibrele textile din bumbac sînt repede distruse cînd sînt expuse la radiația dată de arcul electric și la ozon. O protecție eficace poate fi asigurată printr-un guler, printr-un pieptar și prin mînuși de piele.

5.2. *Mînușile*

Sudorul va purta mînuși din piele cu cusătură exterioară. Întrucît în timpul operației de sudare se degajă o cantitate mare de căldură, se pot utiliza și mînuși de azbest. Mînușile de bumbac trebuie să fie evitate, întrucît acestea nu suportă radiația arcului electric și pot lua și foc.

5.3. *Casca și ecranul*

Casca este întotdeauna de preferat în locul măștii de mînă. Ea trebuie să fie strîns ajustată în jurul feței și să coboare sub bărbie. În procedeul TIG, întrucît amîndouă mîinile sînt ocupate, folosirea căștii devine obligatorie.

În cazul cînd casca nu este bine ajustată, este posibil ca acest lucru să favorizeze reflexia arcului pe gît și chiar pe față.

5.4. *Protecția împotriva radiației laterale*

Cînd doi sau mai mulți sudori lucrează unul lîngă altul, aceștia trebuie să fie, în general, separați prin ecrane care să-i protejeze de radiația laterală. De asemenea este necesar să fie protejați și ajutorii de sudori sau alți muncitori care lucrează în apropierea locurilor de sudare.

Muncitorii care lucrează împreună cu sudorii trebuie să utilizeze același echipament ca aceștia. Ei trebuie să poarte atît ochelari de protecție, cît și cască. Ceilalți muncitori din vecinătate nu au nevoie decît de ochelari de protecție, trebuie însă prevăzute ecrane protectoare laterale.

5.5. *Echipament pentru respirație*

Cînd ventilația generală sau locală nu este suficientă să reducă concentrația de gaz sau de alte emanații produse de arcul electric la o valoare inferioară nivelului admisibil, este necesar ca sudorul să poarte un echipament respiratoriu individual. Acest lucru este necesar în mod special atunci cînd se lucrează în spații limitate și închise și cînd emanațiile și gazele toxice sînt degajate din cauza prezenței plumbului, cadmiului, beriliului etc.

În acest caz, sudorul trebuie să aibă o mască de respirat, de preferință masca fiind prevăzută cu aducțiune de aer proaspăt.

6. Concluzii

În practicarea oricărui procedeu tehnologic, măsurile privind igiena și protecția muncii trebuie să fie bine cunoscute și aplicate în mod riguros.

Orice carență sau neglijență în aplicarea acestor măsuri duce la îmbolnăvirea muncitorilor.

Procedeele de sudare TIG și MIG încep să aibă în țara noastră o largă utilizare, ținînd seamă de rezultatele execepționale care se obțin, mai ales atunci cînd este necesar să se sudeze metale și aliaje neferoase sau oțeluri speciale aliate.

Tehnica reactoarelor nucleare, care se va dezvolta și în țara noastră, în scopul realizării centralelor nuclearo-electrice prevăzute a se monta în următorii ani, va face apel într-o largă măsură la aplicarea procedeelor de sudare TIG și MIG.

De aceea, cunoașterea tuturor măsurilor de igienă și protecția muncii, ca și a modului de aplicare corectă a procedeelor de sudare cu arc electric în atmosferă de argon trebuie să constituie o preocupare permanentă a tuturor muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor care lucrează în acest domeniu, această preocupare trebuind să existe și la toate organele care au sarcina specială cu problemele de protecția muncii.

Bibliografie

1. * * * *Institut International de la soudure*, Recomandations provisoires sur l'hygiène et la sécurité dans les procédés de soudage et de coupage à l'arc en atmosphère gazeuse. În: Soudage et techniques connexes, nr. 7/8, 1964,

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

ÎMBUNĂTĂȚIRI SUBSTANȚIALE SE REALIZEAZĂ ÎN PREZENT PE SCARĂ INDUSTRIALĂ LA FABRICAREA ALUMINIULUI PRIN PROCEDEUL ELECTROLITIC. Compoziția electrolitului tip Hall-Heroult (criolit fluorură de calciu-alumină) în decursul exploatării instalațiilor de acest tip a suferit foarte puține modificări, totuși încercările recente efectuate într-o stație pilot și industrială cu un electrolit modificat cu 5% fluorură de litiu, atestă posibilitatea de a se îmbunătăți randamentele în mod sensibil. Se lucrează cu un electrolit cu 5% LiF și raport $NaF/AlF_3 = 1,3$, temperatura băii variind între 960 și 975°C. Rezultatele obținute pe baza acestui procedeu comparativ cu cel clasic, pe baza exploatării unor celule industriale timp de 18 luni, sînt redate în tabela de mai jos:

	Celule cu electrolit standard (1)	Celule cu electrolit cu 5% LiF (2)	Diferență
Intensitate medie, A	68 405	73 427	+ 7,30
Raport NaF/AlF_3	1,34	1,32	
Temperatura băii, °C	9,71	955	
Productivitate Al, $\frac{kg\ Al}{celulă\ zi}$	470	522	+10,8
Randament de curent, %	85,80	88,50	+ 3,00
Consum energie, kWh/kg Al	17,73	17,20	− 4,00

Utilizarea fluorurii de aluminiu mai ridică încă probleme sub aspect economic, datorită costului ridicat, cît și sub aspectul recuperării litiului din căptușeala uzată și din gazele reziduale. Se consideră însă că scăderea prețului fluorurii de litiu cît și cererea în creștere de aluminiu vor crea condiții în anii următori pentru aplicarea acestui procedeu pe scară din ce în ce mai mare.

UN NOU CATALIZATOR CUNOSCUT SUB DENUMIREA G-101 A FOST REALIZAT ÎN R.F. a Germaniei pentru oxidarea SO_2 la SO_3. Temperatura normală de lucru este cuprinsă între 390 și 600°C. Rezistența mecanică bună și greutatea volumetrică mică permit utilizarea sa în grosimi mari fără a exista pericolul sfărîmării catalizatorului de la fundul stratului. Concentrația SO_2 în gaz poate merge pînă la 9% vol. Se poate utiliza atît la procedeul de fabricare a acidului sulfuric de contact cît și în procedeul de dublu contact.

UN NOU PROCEDEU PENTRU FABRICAREA CICLOHEXANULUI PRIN HIDROGENAREA BENZENULUI S-A PUS LA PUNCT ÎN ANGLIA. Reacția decurge în fază lichidă, pe baza unui catalizator în pat fix. Catalizatorul este foarte activ, în componența sa intrînd nichelul, permițînd ca practic să se obțină randamente apropiate de 100%, fără produse secundare. Condițiile relativ blînde de reacție permit ca utilajul să poată fi realizat în întregime din oțel carbon.

Consumurile specifice de utilități sînt următoarele:

− Energie electrică	168 kWh/t
− Apă de răcire (18°C)	50,5 m³/t
− Necesar de combustibil	$21,16 \times 10^3$ kcal/t
− Catalizator și chimicale	0,319 Rbl/t

PROGRESE IMPORTANTE S-AU FĂCUT ÎN ULTIMA VREME ÎN ELECTROLIZA CLORURII DE SODIU, IMPORTANȚA ACESTORA FIIND REFLECTATĂ NEMIJLOCIT ÎN PRODUCȚIA DE CLOR, care astăzi constituie unul din principalii indicatori reprezentativi pentru dezvoltarea industriei chimice în ansamblu.

O primă inovație o constituie adoptarea pe scară din ce în ce mai largă a celulelor mari de peste 200 kA, respectiv trecerea de la sarcini de 4 000—5 000 A/m² la 8 000—10 000 A/m², ca o rezultantă a dezvoltării corespunzătoare a redresorilor cu siliciu și scăderea investiției specifice aferente acestora. În paralel s-a trecut la reducerea distanței catod-anod, reducîndu-se mai mult pierderile de curent. Modificări corespunzătoare s-au adus și pompelor de circulație a mercurului, existînd tendința de a se trece la celule verticale, toate aceste măsuri fiind menite să conducă la o reducere a consumului de mercur.

VARIAȚIILE PIEȚEI ȘI GRADUL MARE DE INTEGRARE A INDUSTRIEI PETROCHIMICE AU IMPUS DIN CE ÎN CE MAI MULT ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ TRECEREA LA STOCAJUL SUBTERAN PENTRU OLEFINE.

Recent s-a trecut în Franța la utilizarea a două rezervoare de etilenă într-un masiv subteran de sare de 30 km lungime, 20 km lățime și 250 m grosime — rezultate în urma unor prospecțiuni petroliere părăsite. Sarea s-a îndepărtat prin dizolvare în apă și pompare.

Volumul rezultat corespunde unor vase cu diametrul de 25 m, înălțimea de 120 m rezistente la o presiune de 120 kg/cm².

O INSTALAȚIE CU O CAPACITATE DE 485 T/ZI REVINE LA CIRCA 1,1 MILIOANE RUBLE, EXCLUSIV CHELTUIELILE DE PROIECTARE ȘI CONSTRUCȚIE, DE AMORTIZĂRI ȘI LICENȚĂ.

Instalația poate fi condusă de 2 operatori pe schimb.

Reacția de hidrogenare decurge în două trepte la o temperatură de 230°C.

Caracteristicile materiei prime și produsului sînt următoarele:

	Benzen de alimentare, % gr.	Ciclohexan produs finit, % gr.
Ciclopentan	0,007	0,010
Metilciclopentan	0,016	0,021
Benzen	99,91	0,001
Ciclohexan	0,019	99,90
Metilciclohexan	0,012	0,033
Toluen	0,009	0,001

Cererea de ciclohexan este în creștere datorită utilizărilor sale în primul rînd la fabricarea nylonului 6 și 6,6', iar acidul adipic pentru plastifianți, spume poliuretanice, în industria alimentară și medicamente, în special ca înlocuitor de acid citric, reactiv chimic în flotația minereurilor și insecticide.

Am reținut pentru dumneavoastră...

În acțiunea de recîștigare a poziției pierdute de acetilenă, ca urmare a dezvoltării producției de etilenă, activitatea de cercetare se desfășoară pe diferite căi. Astfel, la Universitatea din Varșovia s-a realizat un reactor cu plasmă, care permite conversia metanului la acetilenă cu un randament de 80%. Jetul de plasmă folosit atinge 13 000°C. În paralel cu aceste experimentări se studiază și posibilitatea obținerii de etilenă tot cu ajutorul plasmei.

Un grup de cercetători de la Institutul de cercetări de la Stanford, S.U.A., au realizat un nou tip de reactor, pentru obținerea acetilenei prin oxidarea parțială a gazului metan, cu care au obținut concentrații de acetilenă de pînă la 12% volum față de maximum 10% volum cît se obține în reactoarele convenționale. Noul reactor este alcătuit din două zone: în prima zonă are loc o combustie a gazului natural în amestec cu oxigenul, produsele rezultate difuzînd în cea de a doua zonă, în care se amestecă cu un exces de gaz natural. În această a doua zonă are loc sub acțiunea unei descărcări electrice procesul de piroliză. Pentru a asigura o conductivitate electrică îmbunătățită a gazelor, la arderea parțială se introduce, în proporție de cîteva părți la milion, clorură de potasiu care se ionizează în timpul combustiei. În aceste condiții, în zona de piroliză se realizează o temperatură optimă cuprinsă între 1 500 și 2 000°K. Sub 1 500°K, randamentul de formare a acetilenei este prea mic, iar peste 2 000°K acetilena se descompune în carbon și hidrogen.

*** Chem. Age, 97, nr. 2527/1967.
Chem. Eng. News 45, nr. 42/1967.

Obținerea sulfurii de carbon din gaz metan și hidrogen sulfurat constituie un nou procedeu de utilizare a plasmei în sinteza chimică, pus la punct în cursul anului trecut în California. Durata de contact dintre cei doi reactanți și plasmă în acest procedeu, este de sub o milisecundă. Din estimările făcute, investițiile necesare unei instalații de sulfură de carbon de 50 000 t/an, pornind de la gaz metan și hidrogen sulfurat nu depășesc 65% din cele necesare realizării unei instalații de capacitate egală, pornind de la gaz metan și sulf prin procedeul catalitic, cel mai modern în momentul de față.

*** Chem Eng. News, 45, nr. 50/1967.

Principalii indicatori tehnico-economici ai industriei chimice din țările capitaliste sînt redați în tabela de mai jos:

Țara	Productivitate pe lucrător în 1965, £	Creșterea productivității 1965/1964, %	Investiții în anul 1965		Număr de salariați în anul 1965		Export în 1965 din valoarea producției, %	Import în 1965 din valoarea producției, %
			milioane, £	din valoarea producției, %	Total	din care tehnico-administrativ %		
Anglia	2 495	4,5	254,3	11,2	408 000	37	20,5	13,3
Austria	1 555	11,6			35 600	25,5	20,1	51,2
Belgia	2 178	10,7	42,9	13,6	57 445	33,6	54,7	51,5
Franța	2 891	4,7	140,4	7,1	273 000	35,0	19,6	14,0
R.F. a Germaniei	3 263	9,7	287,5	10,5	462 400	37,5	28,3	12,1
Italia	2 982	13,1	130	8,1	192 800	33,3	14,3	11,8
Olanda	2 551	11,0	68,9	14,0	73 500	16,4	50,7	38,4
Norvegia	2 732	3,6	10,7	11,1	18 300	38,0	48,2	67,0
Suedia	3 361	3,5	25,0	10,4	34 000	26,2	20,9	55,4
Canada	4 703	5,5	88,9	14,0	69 133	26,4	20,8	30,5
S.U.A.	7 979	2,4	925	7,2	917 600	40,5	7,5	2,3
Japonia	2 061	13,5	260	13,2	409 000	39,7	10,4	8,1

Din analiza acestor date rezultă că, dintre țările menționate, cea mai ridicată productivitate în industria chimică se obține în S.U.A., urmată de Canada. Dintre țările vest-europene, locul întîi îl ocupă R. F. a Germaniei, urmată de Franța și Italia. În ceea ce privește efortul de investiții în industria chimică, raportat la valoarea producției industriei chimice, primul loc îl ocupă Olanda și Canada urmate de Belgia și Japonia.

Un capitol viu discutat în publicațiile de specialitate îl constituie procentul optim de ingineri și tehnicieni ocupați cu organizarea producției, a dezvoltării și întreținerii instalațiilor din industria chimică în raport cu numărul total de salariați. Această categorie ocupă ponderea cea mai mare în S.U.A., 40,5 din totalul salariaților din industria chimică, urmată de Japonia, de Norvegia și de R. F. a Germaniei.

Deși Franța și Italia au un procent mai mic de salariați tehnico-administrativi, productivitatea muncii pe cap de locuitor în aceste țări este mai mare decît în Anglia, unde procentul de salariați tehnico-administrativi este mai mare. În ceea ce privește exportul de produse chimice, exprimat în procente din valoarea producției, trebuie menționat, deși nu figurează în tabel, că primul loc îl ocupă Elveția, la care valoarea exportului reprezintă 72,5% din valoarea producției industriei chimice, urmată de Belgia, Olanda și Norvegia, aceasta din urmă însă acoperindu-și necesarul de produse chimice printr-un import al cărui volum reprezintă 2/3 din valoarea producției interne. Majoritatea țărilor industrializate au o balanță favorabilă de import-export pentru produsele chimice, în sensul că volumul exportului depășește pe cel al importului. Excepție fac Austria, Norvegia și Suedia, precum și Canada.

În ceea ce privește evoluția prețurilor produselor chimice pe ansamblul lor, în conformitate cu cel al tuturor produselor industriale, situația din Anglia în perioada 1958–1967 este indicată în tabela de mai jos, considerînd nivelul prețurilor din anul 1954 = 100:

Anul	Produse chimice	Produse industriale
1958	104,6	111,0
1959	105,3	111,4
1960	104,4	113,1
1961	103,1	115,7
1962	102,6	118,0
1963	103,3	119,5
1964	105,4	123,2
1965	108,1	128,4
1966	109,0	132,3
1967 (sem. I)	108,9	133,5

Această evoluție reflectă o situație generală din țările capitaliste și anume căindicele mediu de creștere al prețului produselor industriale este mai mare decît cel al produselor chimice. Acest fenomen este determinat de perfecționările continue ale tehnologiilor aplicate în industria chimică, precum și de realizarea unor instalații unitare de capacități din ce în ce mai mari care permit scăderea prețului de cost și determină reducerea prețului de vînzare.

* * * Chemical Age, 97, nr. 2527, 2528/1967.

Tendinţele ce se manifestă în producţia de caprolactamă se caracterizează atît printr-o importantă creştere a capacităţii de producţie, cît şi prin apariţia unor procedee noi mai avantajoase. Astfel, numai de-a lungul unui singur an, capacitatea mondială de producţie a caprolactamei a crescut cu aproximativ 40% şi anume de la 876 000 t în 1966 la 1 259 000 t în 1967.

Numărul mare de procedee industriale aplicate la fabricaţia caprolactamei şi volumul de cercetări ce se desfăşoară în prezent pentru perfecţionarea acestora, dovedesc prin ele însile că industria chimică nu dispune în prezent de un procedeu ideal care să epuizeze toate posibilităţile de obţinere a acestui produs la un preţ de cost minim. Dintre cele mai recente procedee, apare interesantă din punct de vedere economic sinteza fotochimică a ciclohexanonoximei, pusă la punct de societatea Toyo-Rayon — Japonia la nivel semiindustrial, începînd din anul 1963. În acest procedeu, ciclohexanul este trecut printr-o singură fază în clorhidratul ciclohexanonoximei cu ajutorul clorurii de nitrozil şi a acidului clorhidric printr-un proces fotochimic, cu un randament de peste 86%. Clorhidratul ciclohexanonoximei este transformat în caprolactamă printr-o transpoziţie Beckmann în prezenţa acidului sulfuric oleum, cu eliminarea acidului clorhidric, cu un randament de peste 90%. Ca sursă de azot se foloseşte amoniacul, care prin ardere cu aer trece în trioxid de azot. Acesta formează cu acidul sulfuric sulfatul acid de nitrozil, care tratat cu acid clorhidric este trecut în clorură de nitrozil. Fotonitrozarea ciclohexanului la clorhidratul ciclohexanonoximei decurge în fază lichidă într-un reactor prevăzut cu lămpi cu mercur a cărei lumină are o lungime de undă mai mare de 3 600 Å întrucît la emisiuni luminoase cu lungimi de undă mai mici se formează cantităţi mari de produse secundare. Alţi factori care influenţează procesul de fotonitrozare sînt: temperatura de reacţie, distanţa dintre lămpi şi volumul reactorului. Randamentele cele mai bune se obţin la o grosime a stratului de reacţie de maximum 400 mm şi anume 320 g oximă pe kWh. Pentru îmbunătăţirea emisiunii luminoase, în lămpile cu mercur se introduc mici cantităţi de taliu sau de clorură de taliu. Cu toate măsurile luate, pe suprafaţa lămpilor se acumulează după cîteva zile de funcţionare, mici cantităţi de gudroane care reduc intensitatea luminoasă destinată reacţiei. Eliminarea acestora se face fie continuu, fie intermitent, printr-un film subţire de acid sulfuric care spală corpul lămpii.

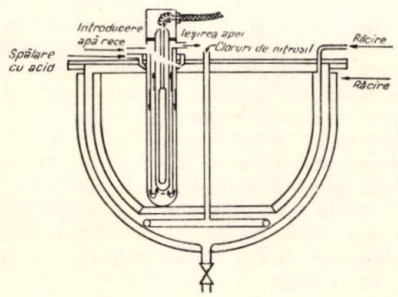


Fig. 1.

Una dintre problemele importante în procedeul Toyo a fost alegerea materialelor de construcţie a utilajelor. Instalaţia de oxidare a amoniacului şi de obţinere a sulfatului acid de nitrozil este confecţionată din oţel inoxidabil, cu excepţia sitei de la oxidarea amoniacului, care este confecţionată dintr-un aliaj de platin — rodiu. Coloana în care are loc trecerea sulfatului acid de nitrozil în clorură de nitrozil este confecţionată din oţel emailat şi umplută cu inele Rachig, iar suflantele pentru acid clorhidric şi clorură de nitrozil sînt confecţionate din titan. Gazometrul şi alte echipamente auxiliare au fost executate din oţel-carbon, căptuşit cu clorură de polivinil. Reactorul fotochimic (fig. 1) este format dintr-un vas cilindric orizontal cu capac plan, confecţionat din titan şi prevăzut cu suprafeţe interioare şi exterioare de răcire. Lămpile cu vapori de mercur sînt prevăzute cu manta de răcire cu apă, care preia căldura emisă de radiaţiile infraroşii. Durata de utilizare a unei lămpi este de 7 000—8 000 ore. Lămpile se montează pe capacul reactorului. Capacitatea de producţie a unui reactor este de 11 t/zi. Celelalte vase din secţiile de fotonitrozare sînt confecţionate din oţel emailat. Instalaţia în care are loc transpoziţia Beckmann, este confecţionată, ca şi cea de distilare şi purificare a caprolactamei, din oţel inoxidabil. Din aceleaşi materiale sînt confecţionate şi utilajele folosite la separarea şi uscarea sulfatului de amoniu. Pompele utilizate în instalaţie sînt în general de tip centrifugal, confecţionate din oţeluri inoxidabile, cu excepţia părţilor de instalaţie în care fluidele conţin şi acid florhidric, unde pompele sînt confecţionate din porţelan.

În secţiile de preparare şi recuperare a acidului clorhidric pompele sînt confecţionate din carbon. În ceea ce priveşte conductele, acestea sînt confecţionate din oţel inoxidabil, din sticlă sau din oţel carbon, căptuşit cu clorură de polivinil, după caz. Întreaga instalaţie funcţionează în flux continuu şi este automatizată.

Pentru compararea eficienţei economice a procedeului Toyo de fotonitrozare a ciclohexanului, cu procedeul convenţional de fabricare a caprolactamei pornind de la ciclohexan, cu cel pornind de la toluen şi cu cel pornind de la fenol, în tabela 1 se indică consumurile specifice a celor patru procedee şi preţul materiilor prime în lire/t la nivelul lunii iulie 1967.

Este de remarcat că în această comparaţie pot apărea divergenţe cu privire la preţul de vînzare a sulfatului de amoniu. Din acest punct de vedere trebuie subliniat faptul că în timp ce sulfatul de amoniu realizat prin procedeele uzuale de fabricare a caprolactamei prezintă o culoare închisă şi poate fi utilizat numai după ce a fost amestecat cu sulfat de amoniu tehnic rezultat dintr-o fabricaţie obişnuită, sulfatul de amoniu rezultat prin procedeul Toyo se prezintă sub forma unor cristale albe ce pot fi utilizate ca atare. Randamentele de caprolactamă, care au stat la baza determinării consumurilor specifice indicate în tabela 1, au fost următoarele: 80% faţă de ciclohexan în procedeul Toyo, 65% faţă de ciclohexan în procedeul convenţional, 75% faţă de fenol şi 77,5% faţă de toluen în procedeele corespunzătoare. Este foarte posibil ca în unele instalaţii în funcţiune, aceste randamente să fie în prezent mai mari, ca urmare a îmbunătăţirii unor parametri ai proceselor de fabricaţie. Din acest punct de vedere se afirmă că şi procedeul Toyo deţine unele rezerve apreciindu-se că la nivelul anului 1970, randamentul în caprolactamă faţă de ciclohexan va depăşi 85%. Un alt punct în care se apreciază că procedeul Toyo mai deţine rezerve, îl constituie consumul de energie electrică al lămpilor cu vapori de mercur, care atinge 3 400 kWh/t de caprolactamă.

Pornind de la costurile materiilor prime, în tabela de mai jos se indică în lire/t preţul de cost al caprolactamei prin procedeul Toyo în comparaţie cu cel convenţional din ciclohexan, precum şi cel pornind de la fenol.

Prin îmbunătăţirile de randament şi prin reducerea consumului de energie electrică se apreciază ca în următorii cîţiva ani preţul de vînzare al caprolactamei obţinută prin procedeul Toyo va scădea la 120 lire/t.

Element de cost	Procedeul Toyo, lire/t	Procedeul convenţional din ciclohexan, lire/t	Din fenol, lire/t
Materii prime	49,1	57,1	115,7
Utilităţi	29,2	32,9	32,7
Manoperă, întreţinere şi supraveghere	18,7	17,3	13,1
Amortizări	25,0	35,0	22,5
Total preţ cost	122,0	142,3	184,0

În ceea ce priveşte calitatea produsului, se afirmă că prin procedeul Toyo se obţine un produs superior celor obţinute prin celelalte procedee industrializate pînă în prezent.

*** Chem. Proc. Eng. **48**, nr. 11/1967; Chem. Ind. **19**, nr. 11/1967; Industrie Chimique, **54**, nr. 604/1967.

Dintre noile tipuri de acumulatori electrici realizaţi în cursul anului trecut sînt de semnalat acumulatorul alcalin fier-aer şi acumulatorul cu litiu-telur. Primul, folosind drept electrolit o soluţie de 20—45% hidroxid de potasiu, produce 120—150 waţi oră/kg, faţă de acumulatorii cu plumb care produc 22—24 waţi oră/kg. Cel de-al doilea acumulator alcătuit dintr-un catod de litiu-telur, un anod de litiu şi un electrolit alcătuit din halogenuri de litiu topite funcţionează la temperatura de 480°C şi produce

Tabela 1

Materii prime	lire/t	Toyo		Procedeu convenţional de la ciclohexan		Din toluen		Din fenol	
		t/t	lire/t	t/t	lire/t	t/t	lire/t	t/t	lire/t
Ciclohexan	35	0,93	32,5	1,13	39,6	—	—	—	—
Benzen	33	—	—	0,04	1,3	—	—	0,04	1,3
Toluen	24	—	—	—	—	1,05	25,2	—	—
Fenol	85	—	—	—	—	—	—	1,11	94,4
Acid azotic	32	—	—	—	—	0,80	25,6	—	—
Amoniac	20	0,82	16,4	1,62	32,4	1,24	24,8	1,62	32,4
Acid sulfuric	13	1,72	22,4	1,21	15,7	2,80	36,4	1,21	15 7
Sulf	20	—	—	0,78	15,6	—	—	0,78	15,6
Hidrogen	54	—	—	—	—	0,07	3,8	0,07	3,8
Total cost materii prime,			71,3		104,6		115,8		163,2
din care se scoate sulfatul de amoniu	10	2,22	22,2	4,75	47,5	4,0	40,0	4,75	47,5
Total cost net materii prime, £/t			49,1		57,1		75,8		115,7

1,1 kWh/kg. Durata de încărcare a unui astfel de acumulator este de 15 min.

* * * Chem. Eng News, **45**, nr. 46/1967, Ind. chim. **54**, nr. 604/1967.

Prima uzină de proteine comestibile obţinute prin biosinteză se construieşte pe lîngă rafinăria de la Lavera, Franţa, pe baza procedeului de deparafinare a motorinelor pus la punct în laboratoarele acestei rafinării aparţinînd societăţii British Petroleum.

Noua instalaţie care va dispune de o capacitate de producţie de 16 000 t/an concentrate proteice va fi pusă în funcţiune în anul 1970. Obţinerea acestor concentrate se realizează printr-un proces de fermentaţie continuă a parafinelor liniare din motorine, în mediul de cultură introducîndu-se în afară de motorină şi săruri minerale, săruri de amoniu. Drojdia rezultată este separată, purificată şi uscată iar în forma finală se prezintă sub forma unei pulberi de culoare brună. Dintr-o sută de tone de motorină parafinoasă se obţin 10 t de concentrate proteice ce vor fi utilizate cu adaos la nutreţ şi 90 t de motorină deparafinată.

* * * Chem Eng. News, **45**, nr. 50/1967.

Un nou procedeu de fabricare a îngrăşămintelor cu solubilizare lentă a fost realizat în anul trecut în S.U.A. Aceasta constă din acoperirea granulelor, de forme şi tipuri de îngrăşăminte din cele mai diferite, cu o peliculă foarte subţire de sulf care măreşte preţul îngrăşămintelor cu numai 10—20%. În acest mod se îmbunătăţeşte gradul de utilizare în sol a ureei, azotatului de amoniu şi a unor îngrăşăminte compuse ca urmare a micşorării pierderilor provocate prin solubilizarea îngrăşămintelor în apele meteorice sau de irigaţii.

* * * Chem. Eng. News **45**, nr. 51/1967.

Etilena s-a dovedit a fi un hormon care influenţează creşterea şi coacerea fructelor conform unor cercetări recente efectuate la Universitatea din California. Din cercetările efectuate a rezultat că etilena este un produs al metabolismului normal al multor plante şi că prezenţa ei în aer în proporţii de **5** părţi la milion accelerează creşterea şi coacerea fructelor. Experienţele făcute cu smochini cu fructe mici şi verzi, ţinute sub polietilenă timp de şase zile într-o atmosferă cu **5** p.p.m. etilenă au dus la obţinerea unor fructe mari şi coapte ce s-au obţinut în lotul martor abia după o lună de zile. Cercetările privind utilizarea etilenei ca regulator al creşterii fructelor continuă.

** * Chem. Eng. News **45**, nr. 51/1967.

Eforturile materiale afectate cercetării şi dezvoltării în statele capitaliste se reflectă pe baza unui studiu efectuat de OECD în anul 1967, prin următorii indicatori:

— costul cercetării şi dezvoltării a atins în anul 1966: 110,5 dolari pe cap de locuitor în S.U.A., 39,8 dolari în Anglia, 33,5 dolari în Suedia, 27,2 dolari în Olanda, 27,1 dolari în Franţa şi 24,6 dolari în R. F. a Germaniei. Personalul antrenat în această formă de activitate, raportat la 10 000 de locuitori este de: 35,8 locuitori în S.U.A., 29,4 locuitori în Anglia, 25,8 locuitori în Olanda, 21,6 locuitori în Suedia, 19,5 locuitori în Japonia 18,0 locuitori în R. F. a Germaniei şi 17,9 locuitori în Franţa. În ceea ce priveşte activitatea de cercetare şi dezvoltare în domeniul chimiei şi industriei chimice, după numărul persoanelor antrenate, S.U.A. ocupă primul loc printre ţările capitaliste urmată de Japonia, R. F. a Germaniei şi Anglia.

* * * Chemistry Ind. nr. 50/1967.

Un interesant studiu comparativ al parametrilor funcţionali şi al indicatorilor tehnico-economici pentru 15 instalaţii noi de fabricare a acidului azotic, a fost efectuat anul trecut în R. P. Polonă. Din datele din tabela 1 rezultă că, în general, instalaţiile pentru fabricarea acidului azotic care funcţionează parţial sau în întregime la presiunea atmosferică nu sînt economice. Pentru instalaţiile de capacităţi mici care oxidează zilnic pînă la 60 t de amoniac, apare raţională folosirea presiunii de 4 ata în întreaga instalaţie. În instalaţiile mari ce prelucrează zilnic pînă la 250 t amoniac, apare mai raţională din punct de vedere al investiţiilor şi a cheltuielilor de fabricaţie utilizarea unei presiuni de 3,5 ata în secţia de combustie şi de 9 ata în secţia de absorbţie.

* * * Prezem. Chem. **46**, nr. 5/1967.
Chem. Proc. in Europe 1967.

Un procedeu nou pentru obţinerea directă a acidului fosforic cu 50% P_2O_5 a fost realizat pe scară industrială în anul trecut la Avonmouth — Anglia, de către Fisons Fertilizers. Prin atacul fosforitelor cu acid sulfuric se obţine în general un acid fosforic de 30% P_2O_5 care se supune unei operaţii de concentrare pînă la 40—50% P_2O_5. Prin procedeul Fisons se poate obţine în funcţie de parametrii de lucru aleşi, acid fosforic cu concentraţii pînă la 54% P_2O_5 direct, fără a se recurge la o concentrare ulterioară prin evaporare. Sulfatul de calciu se obţine în acest procedeu sub formă de semihidrat. Cercetările iniţiale în fază de laborator în anul 1957 şi experimentate apoi într-o instalaţie pilot cu o capacitate de producţie de 50 t/zi au permis construirea şi punerea în funcţiune în anul 1967 a unei instalaţii cu o capacitate de producţie de 75 000 t/an acid fosforic exprimat în 31,5% P_2O_5. Se apreciază că la capacitatea maximă, reactorul va putea atinge în scurt timp o producţie de 100 000 t/an. De asemeni se menţionează că instalaţia poate funcţiona în condiţii convenabile şi la 80% din capacitatea proiectată. Utilajul cheie, reactorul, de formă cilindrică, verticală, este confecţionat din

Tabela 1

Parametrii funcționali și indicatorii economici	Denumirea instalației														
	Mississippi Chem. – SUA	KAT 4-01 R. P. Polonă	GIAP-URSS	KUHLMAN-Franța	GRAND PAPOISSE FRANȚA	KAT 3,5/9,02 R. P. Polonă	KAT 3,5/9,03 R. P. Polonă	GIAP-URSS	KAT 8 R. P. Polonă	KAT 4,02 R. P. Polonă	STAMICARBON-PULAWY	FAUSER-MONTE CATINI	NHH	S.B.A.-Lovosice R. S. Cehoslovacă	PROSINCHEM R. P. Polonă
Presiunea ata la combustie	8	4	1	1	3,5	3,5	3,5	7,3	8	4	5	4	8	11	1
la absorbție	8	4	3,5	3,5	9	9	9	7,3	8	4	5	4	8	3,25	1
Consum de amoniac, t/zi	75	60	42	98,5	250	250	250	100	75	60	194	57,8	25	42	120
Producția de acid azotic, 100% t/zi	257	209	148	350	886	874	880	348	258,5	211	675	200	84,5	144	400
Concentrația acidului azotic, %	56	58	46	69	56	60	60	55	56	58	55	58	47	40	46
Concentrația NH_3 în amestec de reacție, % vol.	11,5	11,5	11,5	11	11	11	11	11	11,5	11,5	10	11	10,5	11,5	11,5
Numărul de oxidatoare	1	1	2	2	4	4	4	1	1	1	3	1	1	2	12
Diametrul oxidatorului, m	1,5	3	2,8	3,4	3,8	3	3	2	3	3	2,7	3	0,7	2,8	2
Cantitatea de catalizator (Pt+Rh) kg	15,1	14,1	24,3	29	932	75,2	75,2	26	18,8	14,1	45,4	8,5	4,12	24,3	78,7
Cantitatea de catalizator în g/t. zi de NH_3	201	235	578	294	373	301	301	260	250	235	234	147	165	578	656
Temperatura catalizatorului, °C	900	840	800	820	850	860	860	900	900	850	850	850	900	810	800
Abur produs t/t acid, 100%		1,1	1,02	0,185	0,33	2,3	1,04	1,69	1,4	1,7	0,3	1,1	0,45	0,15	1,11
Presiune abur, ata		16	10	18	37	25	25	13	16	16	32	25	3	25	9,5
Temperatură abur, °C		200	180	350	420	230	230	192	200	200	316	380	133	360	177
Consumul specific pe tonă de acid 100% — NH_3 kg	292	287	284	281	282	286	284	287	290	284	287	288	296	292	300
Cataliz. g.	0,3	0,08	0,05	0,05	0,09	0,05	0,05	0,017	0,012	0,05	0,111	0,08	0,02	0,07	0,04
Apă răcire, m^3	135	150	183	135	170	160	160	165	170	160	154	132	200	208	220
Apă absorbită, m^3	0,44	0,38	0,8	0,45	0,5	0,38	0,38	0,45	0,44	0,38	0,47	0,38	0,69	0,52	0,73
Apă pentru cazan, m^3		1,2	1,3	0,25	0,5	2,45	1,15	2,6	1,6	1,8	0,5	1,2	0,56	0,27	1,2
Energie electrică, kWh		165	246	13	9	10	10	20	50	160	30	165	214	50	112
Manoperă, om-ore	0,28	0,34	0,32	0,21	0,081	0,082	0,082	0,226	0,33	0,34	0,11	0,28	1,29	1,2	1,76
Gaz combustie, Nm^3	90	—	—	—	—	90	—	132	90	90	—	—	—	—	—
Randament de combustie, NH_3%	95	95,5	95,5	97	97	95,5	95,5	96	95,5	95,8	95,5	95,5	94	95	92
Randament gen, %	92,5	94	95	96	95,7	94,5	95	94	93,2	95	94	93,6	91,3	92,5	90
NO + NO_2, % vol de gaze reziduale	0,04	0,1	0,08	0,18	0,09	0,01	0,06	0,04	0,04	0,04	0,2	0,22	0,18	0,4	0,4
Oțel inoxidabil în instalație, t/t NO_3H 100%		0,632	0,845			0,52	0,52	0,75	0,65	0,6	0,73	0,9	1,65	2,06	3,67

beton armat avînd un diametru de 13 m și o înălțime de 6,5 m. Reactorul (fig. 2) este împărțit în 4 compartimente diferite, fiecare din acestea fiind căptușit cu un strat de cauciuc natural de circa 6 mm grosime peste care se află spre interior un strat

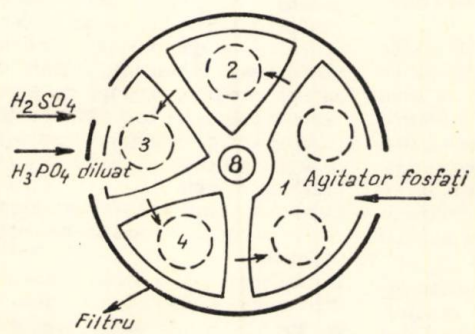


Fig. 2.

de cărămizi din carbon, fixat cu ajutorul unor rășini furanice. Fiecare compartiment este prevăzut cu un dispozitiv de agitare care împreună cu o pompă de recirculație montată central, sînt confecționate din oțel inoxidabil. Raportul dintre cantitatea de masă de reacție recirculată și cea trimisă la filtrare este 20:1. Recirculația se face de la al treilea compartiment, în care se introduce acidul sulfuric împreună cu acidul fosforic diluat spre primul compartiment. Avantajele acestui reactor, după afirmațiile autorilor procedeului, rezultă a fi următoarele:

— obținerea directă a unui acid fosforic de pînă la 55% P_2O_5 fără concentrare;

— permite utilizarea unei roci fosfatice brute, ale cărei granule nu trebuie să treacă de 1,6 mm;

— acidul fosforic obținut are un conținut mai mic de SO_4^{--} și de Fl^- decît cel obținut prin procedeele uzuale în care sulfatul de calciu cristalizează ca dihidrat;

— procedeul este flexibil, în sensul că permite obținerea unui acid fosforic de orice concentrație între 40 și 54% P_2O_5 fără modificarea instalației;

— volumul reactorului raportat la cantitatea de P_2O_5 produsă nu este mai mare decît în procedeele convenționale în care rezultă sulfatul de calciu sub formă de dihidrat;

— pentru separarea acidului fosforic este necesar un singur filtru rotativ.

Randamentul de extracție al P_2O_5 din roca fosfatică variază în funcție de concentrația acidului fosforic obținut după cum urmează:

Pentru acid de 40% P_2O_5	97–98%
Pentru acid de 45% P_2O_5	96–97%
Pentru acid de 50% P_2O_5	94–95%
Pentru acid de 55% P_2O_5	92–94%

Instalația descrisă prezintă următorii parametrii:

Capacitatea de producție zilnică, P_2O_5, t	244
Capacitatea de gips rezultat zilnic, t	1 200
Capacitatea de depozitare a rocilor fosfatice, t	34 000
Consumul zilnic de roci fosfatice, t	800
Consum zilnic de acid sulfuric, t	700
Consum de apă, m^3/zi	9 000
Consum de abur, t/zi	550
Consum de energie electrică, kWh/zi	5 000
Manoperă – operatori pe schimb	3
Investiția totală (lire sterline)	2 000 000

Este de reținut faptul că, în descrierea instalației industriale nu sînt menționate limitele de temperatură în care decurge reacția care probabil are loc la temperatură de peste 80°C, corespunzătoare formării semihidratului, indicații în această privință aparînd în mod indirect prin consumul de abur din tabela de mai sus.

* * * Chem. Age, 97, nr. 2526, 2527/1967, Phosphorus, Potassium, nr. 31/1967

COMENTATOR

RECENZII ★ RECENZII ★ RECENZII

M. ATHANS şi P. FALB.: **Reglarea optimală** (Optimal Control). Mc. Graw-Hill, 1966, 879 p.

Conducerea optimă a proceselor tehnologice reclamă — printre altele — o dotare corespunzătoare cu mijloace de automatizare. Soluţiile de automatizare respective necesită nu numai o bună cunoaştere a proceselor tehnologice, dar şi aplicarea conceptelor unui nou capitol al automaticii, care îl constituie reglarea optimală. Deşi dezvoltările teoretice care s-au efectuat în acest domeniu au făcut uz de un complicat aparat matematic, expunerea materialului în lucrarea lui Athans şi Falb este făcută într-un mod ingineresc, dezvoltările matematice putînd fi urmărite cu uşurinţă, întreaga tratare avînd un caracter introductiv în domeniu.
După capitolul introductiv în domeniul reglării optimale, urmează capitolele 2 şi 4 destinate expunerii unor noţiuni matematice necesare tratării ulterioare a problemei optimizării sistemelor dinamice. Astfel, în capitolul 2 se expun noţiuni complementare de algebră liniară: spaţii vectoriale, transformări liniare şi calcul matricial, iar în capitolul 3 se expun noţiuni complementare de analiză: noţiuni de topologie şi teoria mulţimilor, funcţiuni vectoriale, ecuaţii diferenţiale liniare şi sisteme cu parametri invarianţi în timp. În sfîrşit, în capitolul 4 se introduc variabilele de stare folosite în studiul sistemelor dinamice şi se formulează sub formă modernă problema reglării automate.
În partea a doua (cap. 5 şi 6) se prezintă bazele teoriei sistemelor optimale, expunîndu-se în acest cadru şi principiul maximului şi se expun diferite criterii de optimizare împreună cu structura sistemelor optimale respective. Totodată, se prezintă legătura între conceptele teoretice şi aspectele proiectării sistemelor optimale.
Ultimele capitole ale cărţii constituie aplicaţii ale teoriei generale dezvoltate în capitolele anterioare. Astfel, în capitolul 7 se tratează principiile de proiectare privind optimizarea sistemelor liniare şi a unor sisteme neliniare, conform criteriilor de optimizare în domeniul timpului, în capitolul 8 se studiază optimizarea unor procese tehnologice cu consum minim de combustibil şi materii prime, iar în capitolul 9 se studiază optimizarea unor procese tehnologice în conformitate cu anumite criterii de optimizare de tip parabolic.
În ultimul capitol al lucrării se studiază optimizarea unor sisteme folosind alte metode de optimizare decît principiul maximului.
Materialul expus în cartea „Reglarea optimală" este deosebit de util nu numai pentru rezolvarea problemelor de conducere automată optimală a proceselor tehnologice, în special a celor chimice, ci şi pentru studiul regimurilor optime posibile de funcţionare a diferitelor sisteme tehnologice şi în primul rînd a reactoarelor chimice.

N. R. DRAPER şi H. SMITH: **Analiza de regresie aplicată,** (Applied Regression Analysis), John Willey, 1966, 407 p.

În scopul obţinerii modelului matematic staţionar al unui proces industrial sau economic pe baza culegerii de date experimentale, metodele analizei de regresie constituie instrumentul de statistică matematică de bază. De corecta cunoaştere şi aplicare practică eficientă a respectivelor metode depinde succesul întregii activităţi de modelare.
Cartea lui Draper şi Smith prezintă metodele analizei de regresie multidimensională şi în special a celei liniare, din punctul de vedere al aplicaţiilor directe şi mai puţin a fundamentelor teoretice ale statisticii matematice care sînt presupuse cunoscute şi reamintite succint fără demonstraţii.
Se prezintă algoritmele de calcul însoţite de numeroase exemple numerice, iar la sfîrşitul fiecărui capitol se enunţă exerciţii aplicative, a căror rezolvare se indică la sfîrşitul cărţii. Întregul material este grupat în zece capitole.
În capitolele 1 şi 3 se studiază metodele privind obţinerea dreptei de regresie ca cea mai bună aproximare liniară a unui şir de date experimentale fără utilizarea calculului matricial. Formularea sub formă matricială a acestei probleme constituie obiectul capitolului 2, care constituie în acelaşi timp şi o introducere în utilizarea calculului matricial la efectuarea analizei de regresie.
În capitolul 4 se studiază metodele analizei de regresie în cazul a două variabile independente, iar obiectul capitolului 5 îl constituie analiza de regresie multiplă, formulată sub formă matricială.
Capitolul următor este dedicat metodelor sistematice de obţinere a celei mai bune ecuaţii de regresie, indicîndu-se şi criteriile de selecţie respective, iar în capitolul 7 se studiază metodele sistematice privind obţinerea unui model matematic al unui proces pe baza unor grafice empirice obţinute experimental.
Următoarele două capitole studiază probleme mult mai complicate de analiză de regresie multiplă în legătură cu prelucrarea unui foarte mare volum de date, expunîndu-se şi operaţiile pregătitoare necesare în vederea efectuării acestei prelucrări cu ajutorul unui calculator electronic.
Capitolul 10 este destinat unei introduceri în studiul şi metodele de efectuare a analizei de regresie neliniare. Prin materialul prezentat şi datorită caracterului aplicativ accentuat, cartea este deosebit de utilă pentru toate activităţile legate de controlul statistic al producţiei, de modelarea matematică a proceselor industriale şi ca atare de o mai bună conducere a producţiei industriale în genere.

WERNER STRECKE: **Introducere în chimia organică preparativă** (Einführung in die präparative organische Chemie) VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.

Cartea este destinată pentru efectuarea de lucrări preparative de chimie organică în şcoli tehnice şi pedagogice şi are meritul de a putea fi folosită ca îndrumar şi în laboratoare cu o dotare mai modestă decît cele din instituţiile de învăţămînt superior de chimie, fără a face totuşi concesii unei bune pregătiri în domeniul chimiei organice preparative.
În prima parte a cărţii se dau unele îndrumări cu privire la amenajarea locului de muncă şi la dotarea cu utilaje şi chimicale.
Urmează apoi cîteva capitole care tratează probleme generale privind obţinerea compuşilor organici, ca, de exemplu: viteza de reacţie şi factorii ce o influenţează, randamentul în reacţiile chimice şi influenţarea acestuia, operaţii cu gaze, purificarea compuşilor organici, caracterizarea şi identificarea compuşilor organici, precum şi reguli generale de lucru şi măsuri de protecţia muncii.
Capitolele următoare tratează exemple de sinteze din principalele clase ale compuşilor organici.
În legătură cu derivaţii halogenaţi, se dau exemple de obţinere prin reacţii de substituţie, de adiţie sau prin alte metode, precum şi reacţii ale derivaţilor halogenaţi.
Dintre funcţiile oxigenate se descriu preparări de acizi şi derivaţi (cloruri acide, esteri, amide), preparări de aldehide şi reacţii ale aldehidelor, preparări de fenoli şi diferite sinteze cu fenoli, preparări de chinone şi reacţii ale acestora.
Funcţiile organice cu azot se exemplifică prin preparări de nitroderivaţi, reducerea acestora la amine, diazotarea aminelor şi cuplarea, ca şi reducerea sărurilor de diazoniu.
La funcţiunile cu sulf se descrie prepararea unor acizi sulfonici şi reacţii ale acestora.
În carte mai sînt tratate şi exemple de reacţii speciale, ca de exemplu, reacţia

Grignard sau reacția Friedel-Crafts, exemple de sinteze ale unor compuși heterociclici și a unor compuși naturali, (zaharuri și alcaloizi).
La fiecare exemplu de lucrare preparativă se arată care sînt reactivii și aparatura necesară, se prezintă ecuația chimică, se descrie modul de lucru cu indicarea randamentului și se dau unele caracteristici ale produsului de reacție.
Acolo unde este cazul, se fac și foarte sumare precizări teoretice, mai ales la prezentarea metodelor generale de obținere a unor compuși sau la prezentarea comportării chimice a acestora.
La sfîrșitul cărții se prezintă ca anexă cîteva metode de identificare a carbonului și hidrogenului, a azotului, a sulfului, a halogenilor și a altor elemente din compușii organici.
Numărul relativ mare de exemple de lucrări de sinteze organice descrise în această carte (care conține 230 de pagini) conferă celui ce o folosește posibilități variate de alegere a materialului experimental pentru procesul de învățămînt.

I. GYENES: **Titrarea în medii neapoase** (Titration in non-aqueans media) Akadémiai kiado, Budapesta, 1967

Cartea tratează aspectele teoretice și practice ale titrării în medii neapoase, care prezintă un interes deosebit în lucrări de cercetare și în controlul de calitate în chimia organică și chimia farmaceutică. Prin materialul abundent prezentat în această carte, autorul reușește să demonstreze sfera largă de aplicabilitate atinsă în prezent de titrările în medii neapoase, în vederea rezolvării unor probleme cu caracter analitic.
Primele capitole tratează problemele teoretice ce fundamentează aplicațiile deosebit de variate ale metodei. În aceste capitole se tratează evoluția concepțiilor despre acizi și baze, aspectele teoretice privind tăria acizilor și a bazelor, relații între structură și aciditate, respectiv bazicitate. În alte capitole se tratează despre probleme legate de caracteristicile și proprietățile solvenților utilizați în titrări neapoase, despre titranți acizi sau bazici, ca și despre indicatori și alte mijloace de stabilire a punctului de echivalență.
Capitolele teoretice tratează problemele la un înalt nivel științific, folosind documentație recentă, judicios selecționată.
Capitolele privind aplicațiile titrărilor în solvenți neapoși, chiar dacă nu au la bază un criteriu suficient de unitar de grupare în diferite capitole, au meritul de a trata un număr mare de aplicații de o varietate deosebit de mare atît în ceea ce privește clasele de compuși organici la care se referă, cît și problemele urmărite a fi soluționate prin titrări în medii neapoase.
În exemplele pe care le tratează capitolele cu aplicații, se indică principiul metodei, se fac referiri la problemele teoretice pe care le ridică în mod particular exemplele respective, se dau detalii de lucru, inclusiv detalii de preparare a soluțiilor, se indică modul de calculare a rezultatelor și se dau indicații privind precizia metodei și limitele aplicabilităților ei. După caz, se dau schițe ale aparaturii folosite.
Profunzimea la care sînt tratate exemplele, ce se referă la cele mai variate funcții organice, ca și numărul mare (aproximativ 200) de referințe bibliografice conferă cărții reale calități de utilizare.
Ediția apărută în 1967 în limba engleză (traducere din limba maghiară), editată sub îngrijirea lui D. Cohen și I. T. Millar de la Universitatea din Keele, Staffordshire, poate fi considerată ca un indiciu al interesului manifestat față de această lucrare.

E. S. SAVAS: **Conducerea proceselor industriale cu ajutorul calculatoarelor electronice**, Mc Graw-Hill, New-York, 1966.

În stadiul dezvoltării actuale a tehnologiilor industriale, utilizarea calculatoarelor electronice în conducerea directă a proceselor respective (calculatoare ON-LINE) devine din ce în ce mai răspîndită, actualitatea acestei probleme existînd în prezent și în țara noastră.
Cartea lui E. S. Savas constituie o primă lucrare unitară menită să expună problemele teoretice și practice implicate de o asemenea activitate.
În cadrul lucrării, materialul este grupat în două părți, conținînd în total 13 capitole.
În prima parte se expun problemele de principiu și de teorie legate de conducerea cu calculatoare electronice a proceselor industriale. În capitolul 1 se face o introducere în domeniu, prezentîndu-se în mare rolul calculatoarelor (ON-LINE și OFF-LINE) la conducerea, respectiv supravegherea desfășurării unui proces tehnologic.
Capitolul 2 conține problemele legate de funcțiile și posibilitățile (în mare) oferite de calculatoarele pentru procese, iar în capitolul 3 se prezintă problema deosebit de importantă a modelelor matematice ale proceselor, indicîndu-se metodele matematice și verificările experimentate aferente.
În capitolul 4 se prezintă metodele statistice pentru deducerea modelelor matematice, atît statice cît și dinamice, iar în capitolele 5 și 6 se prezintă metodele generale de optimizare și conducere a proceselor industriale cu calculatoare (optimizare staționară și dinamică) pe baza cunoașterii modelului matematic respectiv.
În partea a doua a lucrării (capitolele 7—13) se prezintă problemele practice ale activității de introducere a calculatoarelor la procese industriale.
Etapele necesare ale acestei activități sînt prezentate în capitolul 7, iar problemele eficienței economice ale calculatoarelor sînt incluse în capitolul 8.
În capitolele 9 și 10 se prezintă problema structurii unui sistem de conducere a unui proces tehnologie de amploare cu un calculator electronic și, respectiv, aparatura numerică și analogică care se include în asemenea sisteme.
Capitolul 11 tratează problema conducerii directe a proceselor tehnologice cu calculatoare (DDC), iar capitolul 12 conține problemele principiale ale programării acestora.
În ultimul capitol se prezintă aplicații ale calculatoarelor pentru conducerea proceselor într-o serie de ramuri industriale.
Pe lîngă conținutul acestor capitole, se indică și o foarte bogată bibliografie în domeniul tratat.
Avîndu-se în vedere prevederile privind utilizarea în viitorii ani a mijloacelor electronice de calcul, într-o serie de ramuri industriale din țară și, în primul rînd, în industria chimică, cartea lui S a v a s este de mare utilitate în realizarea unor asemenea activități.

R. FRANKS: **Modelarea matematică în ingineria chimică** (Mathematical in Chemical Engineering) John Wiley, 1967, 285. p.

O dată cu dezvoltarea pe scară extrem de largă a tehnologiilor chimice și a conducerii lor automate prin sisteme tot mai complexe, incluzînd și calculatoarele electronice, studiul dinamicii proceselor tehnologice devine o necesitate. Ca atare, s-au dezvoltat o serie de metode care permit obținerea modelului matematic al procesului respectiv. Obiectul cărții lui R. F r a n k s, inginer consultant al societății Du Pont de Nemours, îl constituie tocmai expunerea unor metode privind determinarea modelelor matematice ale unor procese chimice uzuale. Expunerea este axată pe analiza teoretică a proceselor chimice respective, modelul dinamic fiind formulat sub formă analitică pe baza legilor genearale ale termodinamicii și ale cineticii chimice. Aspectul matematic al formulării este elementar și poate fi urmărit cu ușurință, iar modelele matematice obținute pot servi pentru a se efectua analiza unui proces concret cu ajutorul unui calculator electronic, analogic sau cifric. Întreaga expunere are un caracter introductiv în acest domeniu, extrem de complex și vast.
Cartea conține 11 capitole și o anexă.
În primele 3 capitole se face o introducere privind simularea unui proces fizic cu ajutorul unui calculator electronic, tratîndu-se nu numai posibilitățile oferite în această direcție de către un calculator analogic, ci și folosirea în acest scop a unui calculator cifric, ceea ce reprezintă o tendință relativ mai recentă.
Restul capitolelor sînt eșalonate în ordinea complexității proceselor chimice analizate.
Astfel, în capitolul H se prezintă principiile de bază ale modelării matematice, iar în capitolele 5—8 se tratează obținerea unor modele matematice sub forma unor sisteme cu constante concentrate: procesele cu mai multe componente în echilibru cu două faze (vapori-lichid), procesele de reacții chimice, procesele de scurgere a lichidelor, procesele în mai multe trepte.
Următoarele două capitole (9, 10) studiază obținerea modelelor matematice sub forma unor sisteme cu constante distribuite, privind schimbătoarele de căldură și reactoarele chimice tubulare.
Ultimul capitol al lucrării studiază unele aspecte ale reglării automate a proceselor chimice.
Dată fiind tematica deosebit de actuală a cărții, ca și legătura directă dintre problema modelării matematice și utilizarea în acest scop a calculatoarelor electronice, lucrarea prezintă un interes deosebit atît pentru studiul performanțelor instalațiilor tehnologice chimice, cît și pentru elaborarea soluțiilor optime de automatizare a acestora.

N. IONESCU şi M. GHEORGHIAN: **Tehnologia azotului**, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967, 328 p., 151 fig. format 205 × 170.

Precedată fiind de două cărţi cu acelaşi subiect, apărute recent, autorii au avut de rezolvat multiple probleme pentru a prezenta un material interesant. Este drept că dezvoltarea rapidă a industriei de azot în ţara noastră a necesitat şi o bogată literatură pentru documentarea cadrelor cu diverse grade de pregătire. În acest scop au apărut în ultimii ani opt lucrări originale şi unele traduceri consacrate acestei industrii, care au servit scopului amintit. Lucrarea de faţă se încadrează între cele cu caracter pronunţat aplicativ, fiind destinată cadrelor de pregătire medie. Modul de prezentare a subiectelor tratate şi, mai ales, de abordare a problemelor dau o notă distinctă acestei cărţi, care devine astfel foarte utilă. Aşa se explică de ce lucrarea completează apariţiile anterioare şi cuprinde un material interesant pentru o completă documentare în specialitate.

În fiecare din cele trei părţi ale cărţii — fabricarea amoniacului, obţinerea acidului azotic şi producerea îngrăşămintelor azotoase — s-a adoptat un mod comun de expunere a materialului. După trecerea în revistă a procedeelor de fabricare şi a principiilor teoretice care stau la baza acestor procedee, se arată avantajele şi dezavantajele fiecărui procedeu, subliniindu-se factorii determinanţi pentru adoptarea uneia sau alteia dintre tehnologii. Evident, nu s-au făcut analize amănunţite asupra ponderii fiecărui factor dar esenţialul a fost bine reliefat, ceea ce este important, pentru formarea unei priviri de ansamblu juste.

În funcţie de materia primă adoptată, se expun fazele procesului tehnologic, importanţa diferiţilor parametri care influenţează randamentul şi aspecte legate de procesul catalitic (activitatea catalizatorului, otrăvurile acestuia etc.). Descrierea aparaturii folosite în industrie se referă la elementele esenţiale ale acesteia, scoţînd în evidenţă modul ei de funcţionare. O dată cunoscute toate acestea se prezintă pe larg modul de punere în funcţiune a instalaţiei şi regimul de funcţionare normală. În unele cazuri se discută în mod special şi operaţiile necesare pentru oprirea instalaţiei. Aceste capitole sînt poate cele mai importante din carte, o disting de alte lucrări amintite şi au o mare utilitate practică. Indicaţiile date, bazate pe experienţa cîştigată în industrie, ating semnificaţia unui regulament de fabricaţie. Recomandările din carte, expuse foarte precis, capătă o valoare deosebită, deoarece servesc pentru pregătirea temeinică a celor care trebuie să conducă aceste instalaţii.

O altă trăsătură caracteristică a cărţii este accentul pus pe tehnica nouă, pe noile tehnologii adoptate în această industrie, pe automatizare. Fără a da un material complet în problemele de automatizare specifice acestei industrii, s-au dezvoltat bine noile tehnologii, care se disting prin asigurarea unei calităţi bune a produsului la un preţ de cost redus.

Un exemplu îl constituie atenţia acordată purificării fine a gazului de sinteză prin spălare cu azot lichid. De asemenea s-au discutat unele din recentele progrese realizate în această ramură şi perspective de viitor.

Ocupîndu-se şi de problemele importante ale controlului de calitate şi tehnicii securităţii muncii, s-au abordat aspectele principale ale acestei industrii, dar nu s-au expus deloc s-au s-a expus succint unele laturi, ca: recuperări de catalizatori, probleme de ape reziduale, unele coroziuni etc.

INFORMAŢII ECONOMICE

Pentru a ţine pasul cu creşterea populaţiei, agricultura Asiei, Africii şi Americii Latine are nevoie în 1985 de 40 mil. t substanţă activă, în comparaţie cu 6 mil. t folosite în 1966. Pentru a realiza această producţie, sînt necesare investiţii de 17 000 mil. dolari, adică 1 000 mil/an.

De asemenea, în aceeaşi perioadă vor fi necesare 400 000 t pesticide, faţă de 120 000 t utilizate în 1966. Producţia acestor cantităţi necesită încă un capital de 1 000 mil. dolari.

★

Pe baza rezultatelor obţinute în instalaţia-pilot din cadrul complexului de la Ludwigshafen s-a proiectat şi este în curs de construcţie o instalaţie industrială care va produce 24 000 t/an polipropilenă, după procedeul de polimerizare în fază gazoasă. Materialul cunoscut sub numele de Novolen va fi folosit în special la obţinerea peliculelor de polipropilenă.

★

În Anglia producţia de solvenţi C_3 şi derivaţi este continuă creştere, în mod deosebit alcoolul izopropilic şi metilizobutilacetona. O nouă creştere a producţiei este prevăzută pentru solvenţii C_3/C_4 în anul 1968, şi extinderea unei unităţi pentru C_6 urmează să intre în funcţiune în 1969.

★

După date de curînd publicate, consumul de produse nafta în Spania va ajunge în 1971 la 2 mil t, faţă de 500 000 t în 1966. Cea mai mare cantitate se va utiliza la obţinerea compuşilor aromatici, o fabrică pentru aceste produse fiind în construcţie; ea va folosi anual 750 000 t produse nafta.

★

În Statele Unite, Congresul american a alocat 17,7 mil. dolari pentru subvenţionarea cercetărilor privind desulfurarea combustibililor solizi, în cadrul campaniei care se duce împotriva poluării atmosferei.

De asemenea, o serie de industrii particulare au iniţiat cercetări în acest domeniu, precum şi în domeniul separării gazelor sulfuroase conţinute în combustibilii gazoşi.

★

O fabrică pentru obţinerea cauciucului stirenbutadienic a fost dată în funcţiune la Greffern, lîngă Baden-Baden. Spuma de polistiren obţinută prin extrudere va servi ca izolant pentru construcţii.

Uniunea Sovietică a cumpărat din Belgia o instalaţie ce va produce polimeri acrilici, în suspensie şi sub formă de soluţie. Fabrica va fi dată în funcţiune la începutul anului 1970 şi va fi completată şi cu alte instalaţii.

★

În Pakistan este în curs de realizare o instalaţie industrială cu capacitatea de 345 000 t uree/an, după procedeul cu recirculare totală Toyo Koatsu. În cadrul planului de dezvoltare a fabricării îngrăşămintelor folosind ca materie primă gazele naturale, această fabrică este a treia de acest tip în curs de construcţie.

★

În Olanda, la Rozenburg, este în construcţie o fabrică de obţinere a siliconilor, care va începe să producă în anul 1968. Capacitatea iniţială este de 5 000 t/an, urmînd a se dezvolta ulterior, produsele obţinîndu-se sub formă de emulsie.

★

În Iugoslavia, la Prva Iskra, lîngă Belgrad, a intrat în funcţiune o instalaţie cu capacitatea de 600 t/an pentru producerea spumei de poliuretan după procedeul Bayer. Produsul va fi comercializat sub numele de Iskrapen. Pînă la sfîrşitul anului 1970 capacitatea fabricii va ajunge la 5 000 t/an şi va satisface necesarul intern.

★

În Statele Unite, la fabrica de acid fosforic din Avonmonth, a fost instalată o conductă lungă de 2 km şi cu un diametru de 30 cm din poliesteri armaţi cu fibre de sticlă, pentru transportul suspensiei de fosfogips la temperatura de 50°C şi sub o presiune de 7 kg/cm², ★

O uzină de anhidridă maleică plecînd de la benzen este în curs de realizare la Ardeer, în Anglia, avînd o capacitate de 10 000 t/an. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1969. Benzenul necesar va fi procurat de la o instalaţie de aromatizare cu capacitatea de 500 000 t/an, care va fi montată la Wilton.

★

În Germania Federală, firma Bayer A.G., a început fabricarea la scară industrială a unui nou ierbicid denumit Gatnon, care conţine ca substanţă activă benzotiazurona. Acest produs selectiv este destinat tratamentului sfeclei de zahăr, fiind foarte eficace faţă de cele mai multe ierburi. Această substanţă are o activitate în sol de 3—4 luni.

★

Societatea Italiană Snia Viscósa a livrat Bulgariei o instalaţie pentru obţinerea sulfurii de carbon cu o capacitate de 20 000 t/an, care urmează a intra în funcţiune în anul 1968. Procedeul de fabricaţie este acelaşi pe care firma italiană îl aplică în fabrica sa de la Padua. Aceeaşi tehnologie a fost vîndută şi Uniunii Sovietice pentru o instalaţie de 65 000 t/an.

★

De curînd a început fabricarea unui nou tip de bioxid de titan, denumit Titanox CL-NC. Acest pigment este foarte rezistent, are o putere de acoperire mare şi poate fi uşor dispersat. Produsul se obţine prin procedeul de clorurare şi este foarte potrivit la obţinerea vopselelor pentru lucrările exterioare.

★

În Italia, la Priolo, a început construirea a unei instalaţii care va produce 40 000 t/an acrilonitril, folosind ca materie primă amoniacul şi propilena. Majoritatea acrilonitrilului fabricat va fi transformat în fibre textile, iar subprodusul — acidul cianhidric — va fi folosit la fabricarea nitriloacetatului de sodiu.

În Anglia, la Billingham, firma ICI a pus în funcţiune o instalaţie industrială de producere a metanolului la joasă presiune, cu capacitatea de 100 000 t/an, prima de acest fel în lume. Deşi a început să producă încă de la sfîrşitul lunii decembrie 1966, abia acum au fost publicate date în legătură cu procedeul, care lucrează la o presiune sub 50 at. şi la temperaturi cuprinse între 200 şi 300°C, faţă de procedeul obişnuit la presiune înaltă de 250—350 at şi 300—400°C. Acest lucru este posibil datorită înlocuirii catalizatorului zinc crom cu un catalizator pe bază de cupru. Preţul de cost al produsului este mai mic cu 3 lire/t decît la procedeul de înaltă presiune.

★

În Italia, în cadrul complexului petrochimic de la Manfredonia, ENI va construi o fabrică de amoniac care va produce 100 t/zi.

★

În Olanda a fost dată în funcţiune de curînd prima fabrică de obţinere a cauciucului EPT, cunoscut sub numele de Keltan, obţinut prin copolimerizarea etilenei, propilenei şi a unui al treilea component, nepublicat încă. La baza realizării instalaţiei au stat rezultatele obţinute într-un pilot, după procedeul DSM.

★

În cadrul fabricii de la Pernis, de lîngă Roterdam, firma Shell a pus în funcţiune o nouă instalaţie pentru fabricarea insecticidelor organofosforice comercializate sub numele de Birlane şi Lupona, prima de acest fel. Datele care au stat la baza proiectării au fost obţinute într-o instalaţie-pilot montată în Anglia. Primul produs este un insecticid de contact, foarte eficace în combaterea, mai ales, a gîndacului de colorado. Cel de-al doilea serveşte la menţinerea sănătăţii animalelor.

★

La Hopwell-S.U.A., la mijlocul anului 1968 va intra în funcţiune o nouă uzină pentru fabricarea polimerilor solubili în apă. Aceste produse constau în majoritate din polielectroliţi sintetici, care vor fi vînduţi sub numele de Reten.
Noi polimeri vor fi utilizaţi ca floculanţi în operaţiile de separare prin decantare, ca, de exemplu, la tratarea apelor urbane, precum şi la flotare.

★

La sfîrşitul anului 1967, capacitatea de producţie pentru acidul fosforic termic şi de cale umedă a ţărilor capitaliste a ajuns la 11,4 mil. t P_2O_5/an. În această perioadă au intrat în funcţiune 20 de unităţi noi, au fost extinse unele existente, totalizînd 1,1 mil. t P_2O_5. Mai mult de jumătate din noile capacităţi au fost realizate în S.U.A., 25% în Asia, iar restul în celelalte continente. Din totalul de acid fosforic produs, îngrăşămintele au rămas mai departe cel mai important consumator, peste 90%, iar restul pentru săruri de fosfor necesare pentru detergenţi şi hrana animalelor.

★

În Spania, la Cartagena, este în curs de construcţie o fabrică de îngrăşăminte concentrate cu capacitatea de 300 000 t/an, care lucrează după procedeul Fisons, şi a costat 4 mil. lire sterline. Instalaţii asemănătoare au fost construite de aceeaşi firmă în Sicilia, Australia, Olanda, Austria şi Finlanda. Acidul fosforic necesar se va aduce de la fabrica din Huelva, realizată de o firmă belgiană, care aplică procedeul Prayon.

Coperta de la Revista de chimie nr. 2/1968 reprezintă Uzinele Govora în loc de Uzina de aluminiu Slatina.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.)
Redacţia: Bucureşti, str. Ion Ghica, nr. 3, telefon 16.78.78 şi 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere — Sectorul publicaţiilor tehnice telefon 22.22./20, bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—17 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968

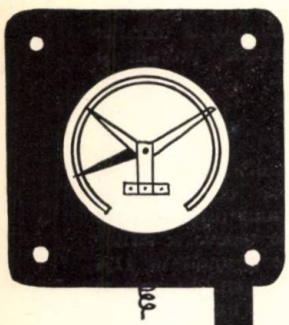
Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

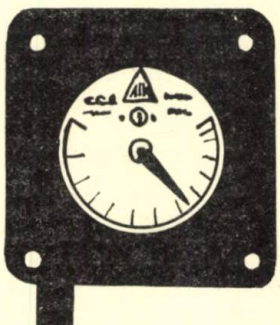
MŰSZAKI EGYETEM

ÎNTREPRINDEREA APARATE MĂSURĂ ȘI CONTROL

AME

OTOPENI





Șoseaua București — Ploiești, km. 13,200
Telefon: 18.54.30 OTOPENI

produce:

— Milivoltmetru indicator tip mV T—1
— Turometru tip Turo—2
— Detector de radiații gama tip DRG-1
— Termocupluri tip Tc
— Termometru manometric cu contacte electrice tip TM C—1
— Manometru cu contacte electrice tip Mc—1
— Releu clipitor fără contacte tip RC—1
— Electrovalve tip EV c și Ev d
— Pupitru comandă manuală filtre rapide
— Reductoare de presiune pentru aer comprimat
— Conteiner pentru surse radioactive tip CIP b—90 și CIP b—125

Uzina de anvelope VICTORIA

produce

A. ANVELOPE VELO

culoare neagră
colorate (gri, roşu, bej)

B. ANVELOPE MOTO

profile moderne aderente la sol
rezistente la uzură

C. ANVELOPE TURISM

fără camere de aer (tubeless)
cu flanc alb
profil lamelat
profil antiderapant

D. ANVELOPE TRACTOR AGRICOLE

profil antiderapant
profil rutier

VICTORIA
FLORESTI

FLOREŞTI, JUDEŢUL PRAHOVA
Telefon: 1.26.35 Ploieşti — Interurban 2 Cîmpina 107 Băicoi

livrează:

- Sodă calcinată grea, greutate volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% $Na_2 CO_3$
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

— Ionosil

— Sodil

— Carbonat de magneziu tehnic

— Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

— Oxid de magneziu tehnic

— Oxid de magneziu farmaceutic

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE

OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1

FABRICA DE ANTIBIOTICE IAȘI

produce:

A. Produse antibiotice și chimioterapice

- AUREOCICLINA
- CLORAMFENICOL HEMISUCCINAT DE Na
- EFITARD
- ERITROMICINA
- ERITROMICINA LACTOBONAT
- MOLDAMIN
- PENICILINA G POTASICA
- PENICILINA V
- STREPANCIL
- STREPTOMICINA SULFAT
- TETRACICLINA BAZA
- TETRACICLINA CLORHIDRAT
- VITAMINA B 12
- PREDNISON ALCOOL
- PREDNISOLON ALCOOL
- TRIPEDIN — uz veterinar —

FABRICA DE ANTIBIOTICE MAI FABRICĂ:

B. Produse galenice

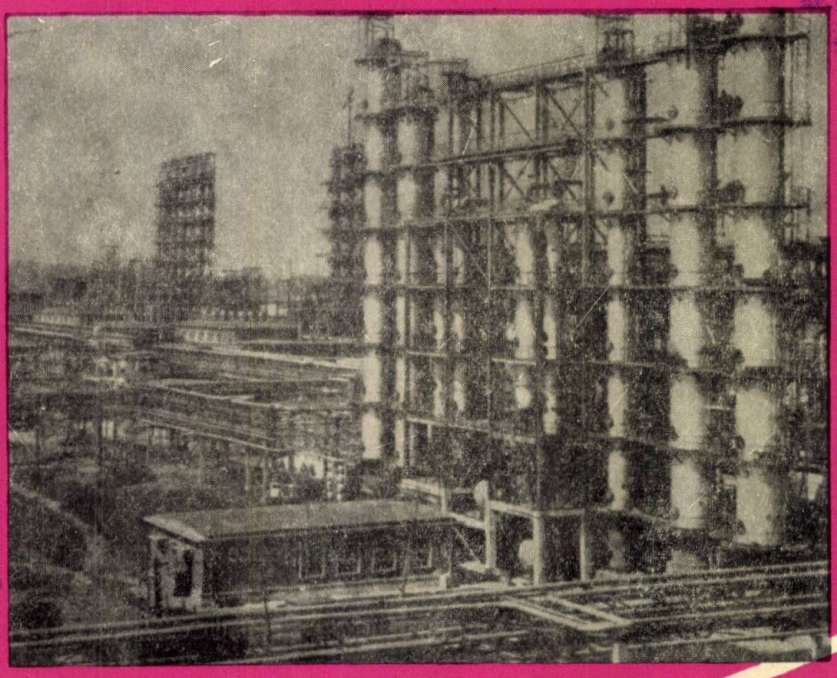
Unguente

1. UNGUENTE CU UZ TERAPEUTIC
2. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SCOP PROTECTOR
3. UNGUENTE FOLOSITE ÎN SECTORUL VETERINAR

C. Biostimulatori

INDUSTRIALEXPORT

BUCHAREST—ROMANIA



provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

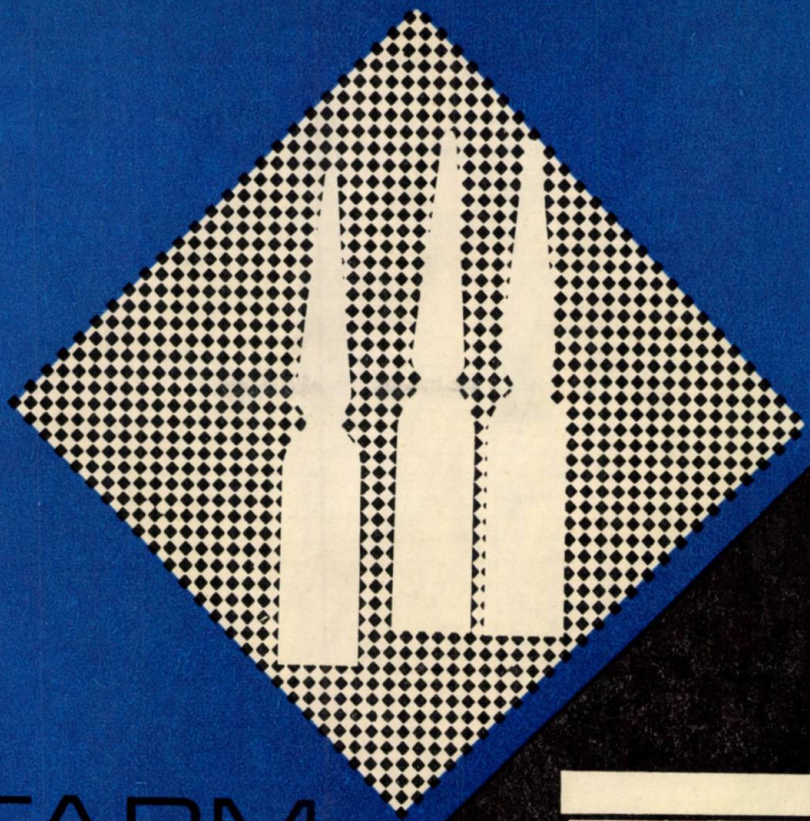
- research works
- designing works
- delivery of equipment
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

Bucharest—Romania
Str Gabriel Péri nr. 2
Telephone: 116. Telex: 214.
Cables: INDEXPORT.

EDICAMENTE
DE
SINTEZĂ

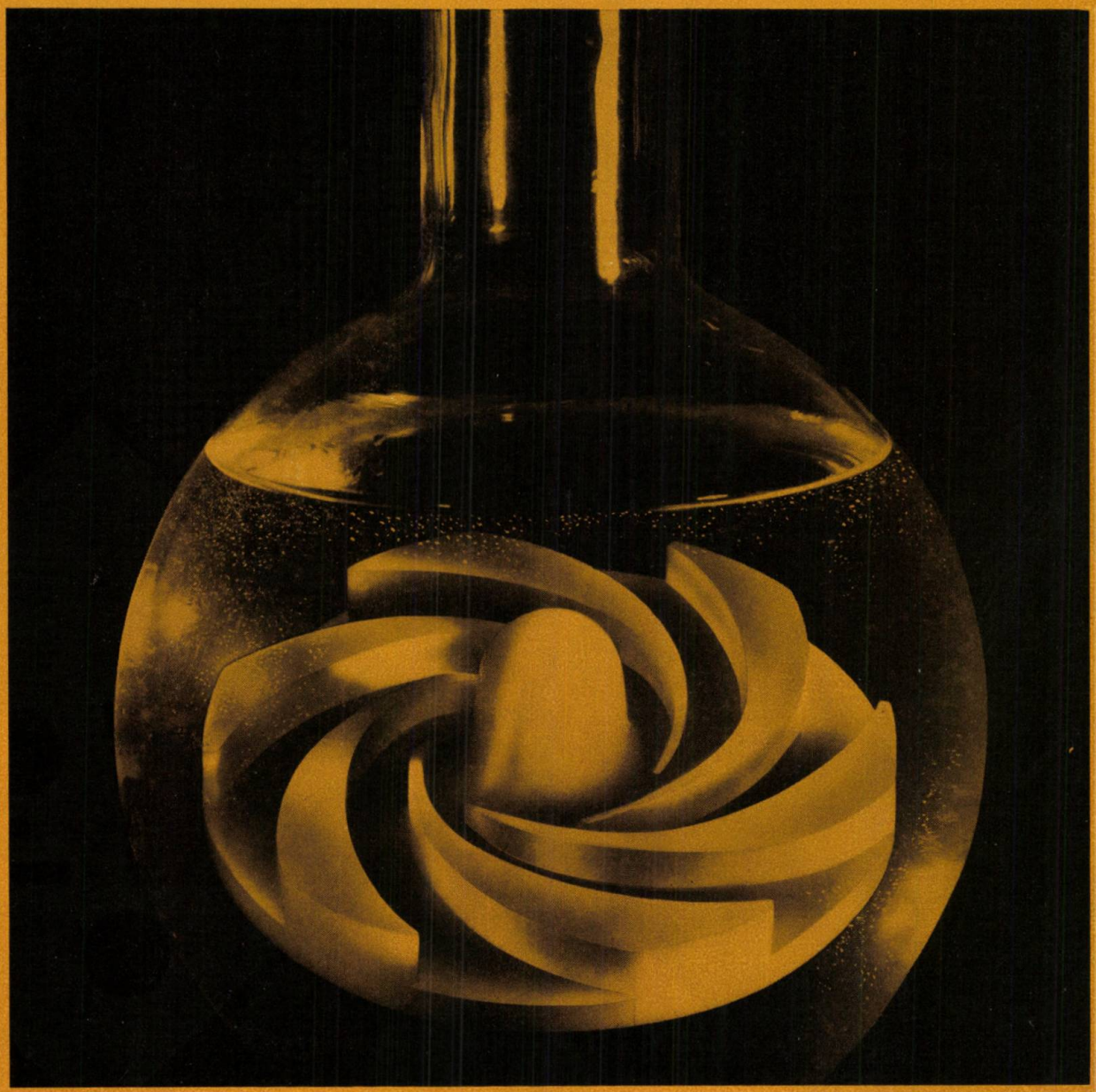
SINTOFARM

BUCUREȘTI

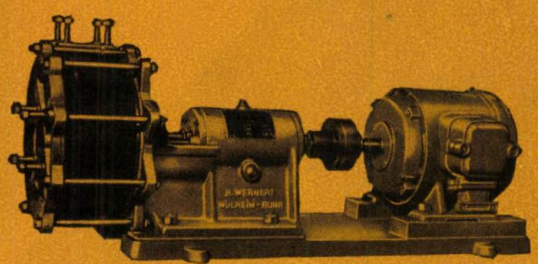


PRODUCE:

ACALOR, comprimate și supozitoare.
ACID NICOTINIC, care intră în compoziția drajeurilor polivitamine.
CARBICOL, capsule gelatinoase.
CICLORAL, comprimate.
FENILBUTAZONA, drajeuri și soluții injectabile.
NICOTINAMIDA (Vitamina PP), comprimate și soluții injectabile.
SCOBUTIL, comprimate și soluții injectabile.
TOLBUTAMID, comprimate.
GIROSTAN (TIOTEPA), soluții injectabile.
LIDOCAINĂ, (XILINĂ), soluții injectabile.



Pompele Wernert sînt indicate pentru orice fel de acid



al cărui transport ridică probleme pentru dumneavoastră.
Nu mai este necesar să căutaţi soluţii pe care noi probabil le-am şi găsit. Cu ajutorul materialelor plastice prelucrate de noi şi a oţelurilor aliate putem domina aproape toate felurile de acizi şi leşii folosite în chimie şi tehnologia de producţie. Există puţine probleme de transporturi de agenţi agresivi, de care nu ne-am preocupat în activitatea noastră de 40 de ani, din domeniul pompelor de material plastic.

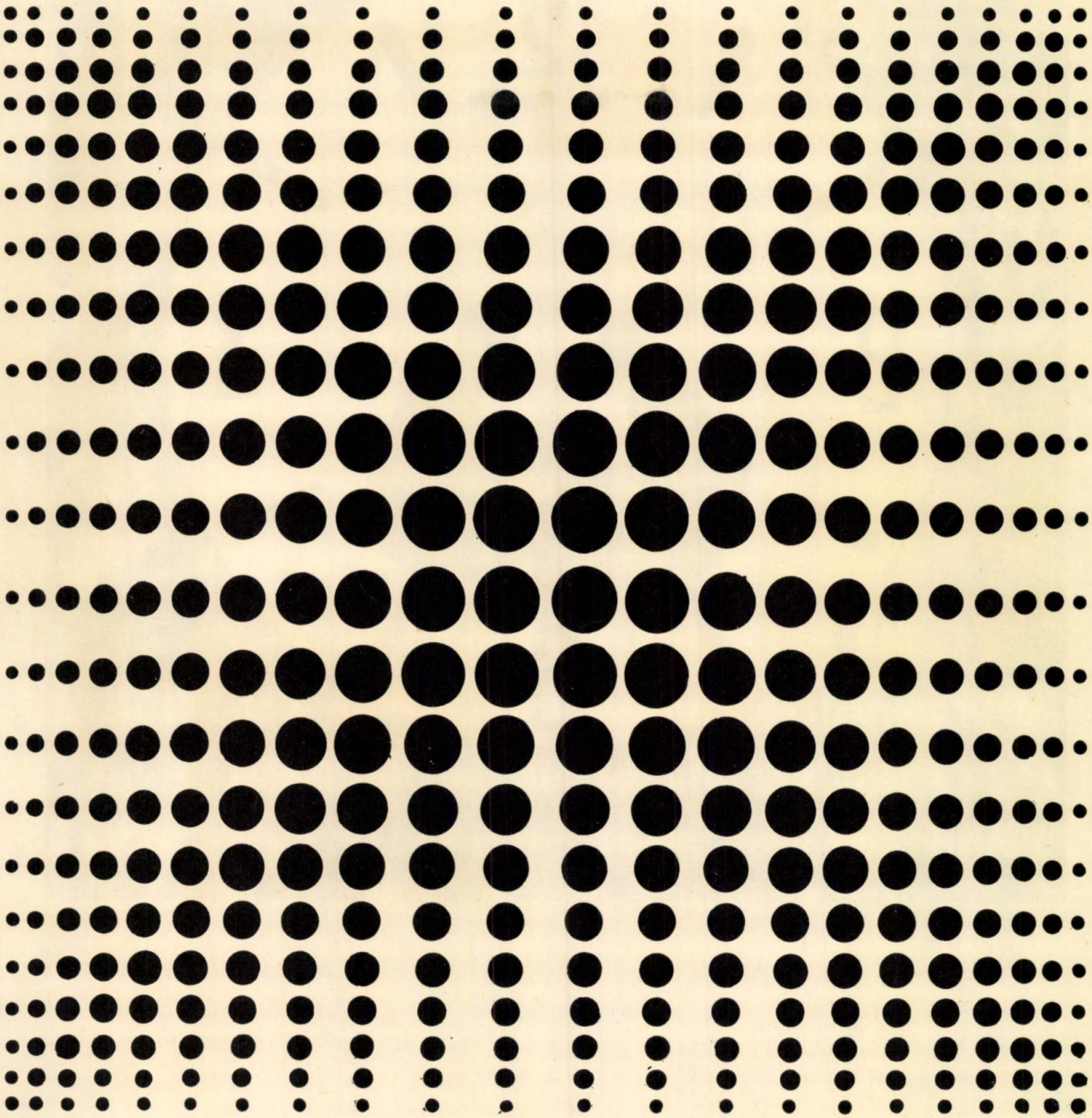
În această perioadă am dobîndit o experienţă valoroasă pe care v-o punem la dispoziţie prin intermediul produselor noastre.
Experienţă înseamnă siguranţă, iar noi vă punem la dispoziţie întotdeauna materialul potrivit pentru fiecare caz în parte.
Materialele plastice prelucrate de noi sînt rezistente din punct de vedere chimic şi mecanic la temperaturi înalte. Urmaţi sfatul nostru cu toată încrederea! Cereţi informaţii suplimentare sau prospecte!

H, Wernert & Co. K. G. 433 Mülheim (Ruhr)

Aveţi probleme cu transportul acizilor?

WERNERT-PUMPEN

UN NOU TIP DE ADSORBANT SELECTIV
ZEOLITE SINTETICE
SITE MOLECULARE DE TIPUL NA



Principale utilizări:

— Purificarea mediului protector la prelucrarea produselor la cald
— Uscarea gazelor și a lichidelor în vederea reducerii la minimum a conținutului de apă (sub 5 p.p.m.)
— Purificarea gazelor și a lichidelor
— Catalizatori și purtători de catalizatori
— Agenți de uscare în tehnica ambalajului
— Adsorbant în tehnica vidului
— Diviziunea adsorbantă a amestecurilor gazoase și lichide
— Uscarea gazelor naturale cu concomitenta lor desulfurare
— Eliminarea umidității reziduale din mediul de răcire pentru frigiderele cu compresor
— Eliminarea bioxidului de carbon, a acetilenei și a oxidului de azot din gazul natural, din aer, din gazul de cocs și din alte gaze industriale.

AMBALAJ: 120, 60, 40, 6 kg
NALSIT 4
CALSIT 5 sub formă de bile și rulouri
POTASIT 3
Exportator exclusiv

CHEMAPOL

Grupa chimicalelor pure
PRAGA—CEHOSLOVACIA

Noi nu ne uităm la ceas, cînd tratăm cu dumneavoastră

Noi producem:

Catalizatori
Rășini chetonice
Uree-formaldehide
Condensați
HD-polietilen „Mirathen"
Poliamid „Miramid"
Caprolactame
Amenie
Auxiliari textili

Pentru clienții noștri și pentru toți cei interesați, care ne vizitează la tîrg, dispunem de timp suficient. Doar pentru aceștia expunem noi! Bineînțeles că avem totdeauna timp pentru dumneavoastră și la alte tîrguri și expoziții, oriunde ne vom întîlni.

Însă piața comerțului mondial de la Leipzig, cu activitatea de afaceri, cu posibilitățile sale de informare și comparare, unde se face cunoștință cu noul, o prețuim la fel ca mulți oameni de afaceri.

De aceea sîntem noi la Leipzig unde ne veți vizita cu siguranță, fapt care ne va bucura mult.

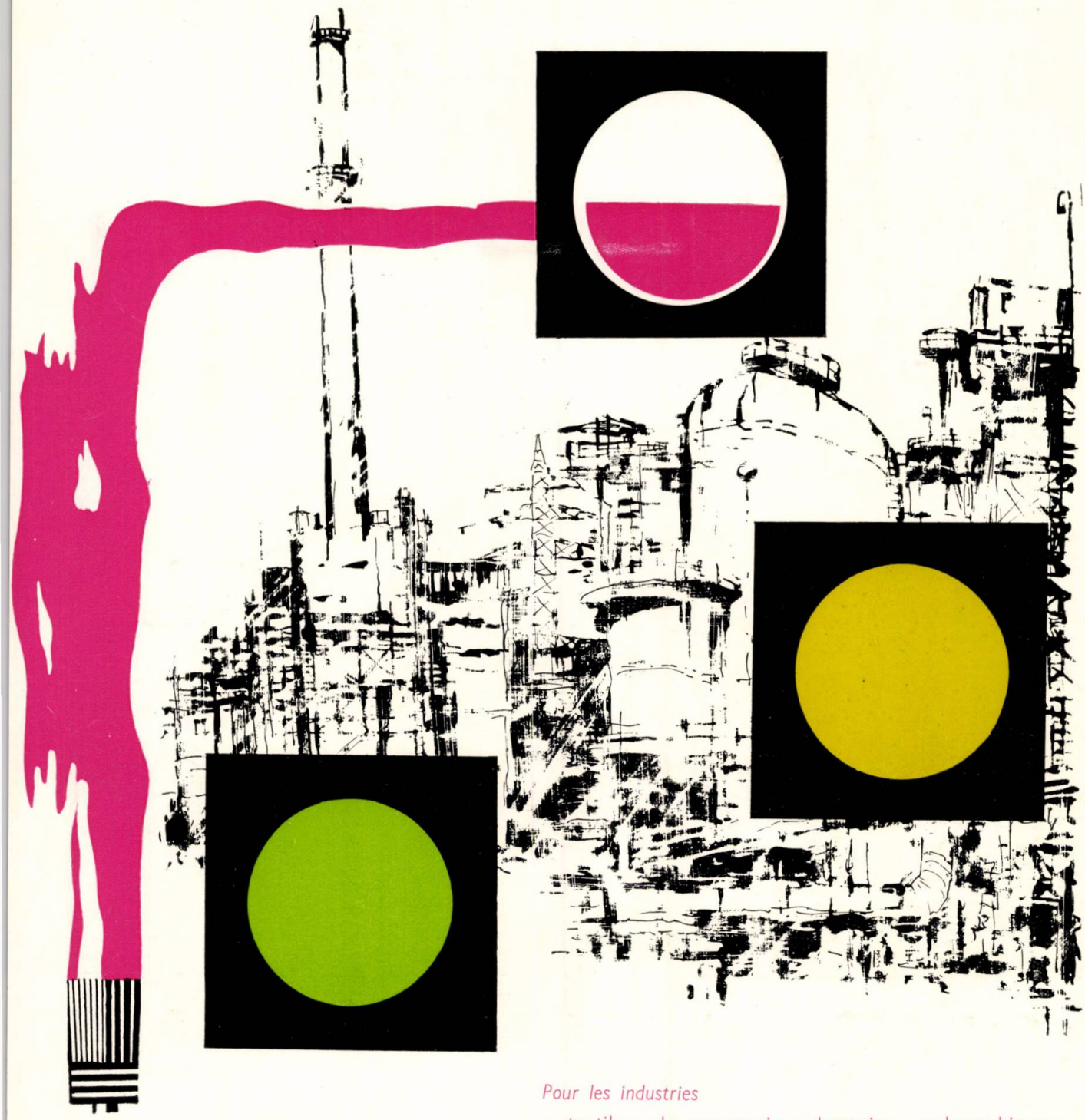
Puteți consulta tehnicienii noștri pentru aplicații și cumpărătorii.

Pentru dumneavoastră avem timp!

LEUNA

Pavilionul nostru:
Expoziția tehnică,
hala 16 (hala cu cupolă)

VEB Leuna-Werke
„Walter Ulbricht"
DDR — 422 Leuna 3
REPUBLICA DEMOCRATĂ
GERMANĂ



Pour les industries

— textile — de peausserie — du papier — polygraphique —
des matières plastiques

COLORANTS ORGANIQUES ROUMAINS
de qualité supérieure

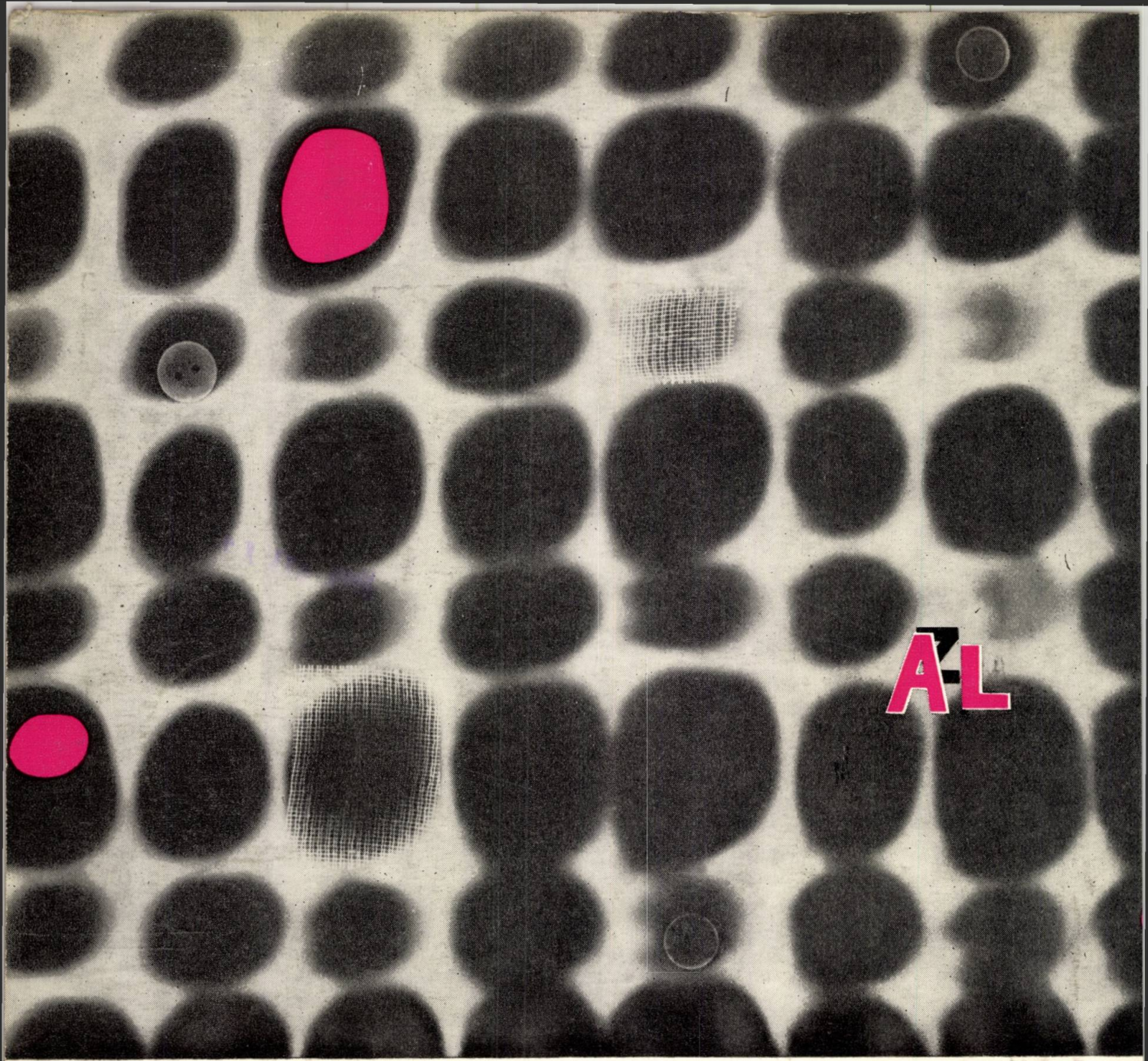
COLORANTS DIRECTS
COLORANTS DIRECTS DIAZOTABLES
COLORANTS DIRECTS RESISTANTS A LA LUMIERE
COLORANTS AU SOUFRE
AZONAPHTOLS, AZOBASES, AZOSELS,
COLORANTS ACIDES
COLORANTS ACIDES CHROMATABLES
COLORANTS POUR MI-LAINE
COLORANTS BASIQUES
COLORANTS POUR CUIRS
COLORANTS DE DISPERSION
COLORANTS POUR PAPIER
INDULINES
PIGMENTS

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exporteur:

CHIMIMPORT

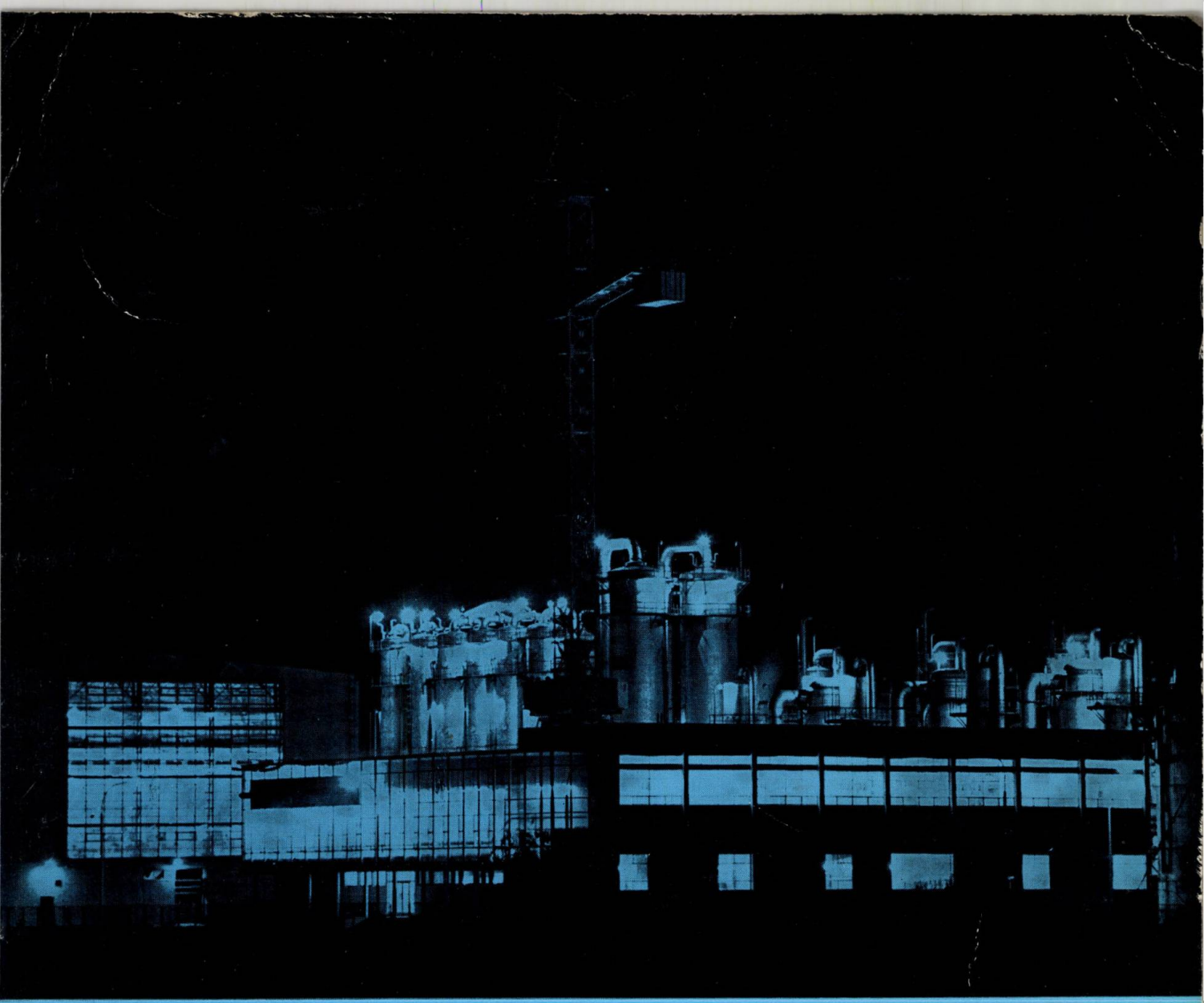
Bucarest + Roumanie + 10, Bd. Republicii + Boîte postale 525 + tél. 16.06.36 + télex: 184 et 185
Adresse télégraphique: CHIMIMPORT — Bucarest



COMBINATUL CHIMIC Craiova

produce:

- OXIGEN TEHNIC:
  tip 99 min. 99% vol. oxigen
  tip 98 min. 98% vol. oxigen
  tip 97 min. 97% vol. oxigen
- AZOT COMPRIMAT:
  calitatea I — min. 99,8% vol. azot
  calitatea II — min. 97,5% vol. azot
- AZOTAT AMONIU:
  îngrășământ agricol granulat, conținut în azot: min. 34,5%
  umiditate: max. 1%
- AMONIAC TEHNIC:
  calitatea I — min. 99,8% amoniac
  calitatea II — min. 99,6% amoniac
- APE AMONIACALE:
  tip 25 — min. 25% amoniac
  tip 20 — min. 20% amoniac
- UREE GRANULATĂ ÎNGRĂȘĂMÎNT
  tip I min. 46% azotat
- UREE FURAJERĂ
  tip II min. 46% azot
- UREE TEHNICĂ
  tip III 46% azot
- CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adausuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO și SiO_2
- CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom
- CATALIZATOR pentru conversia metalului pe bază de nichel pe suport de aluminiu



E 1446

REFERALVA

REVISTA DE CHIMIE

4

APRILIE 1968
Vol. 19. p. 193—240
BUCUREŞTI
ROMÂNIA

COMBINATUL CHIMIC BORZESTI, livrează:

- Clor lichid
- Sodă caustică
- Acid clorhidric
- Clorură de calciu
- Clorură de aluminiu
- Clorură de var

INSECTICIDE

Detoxan® (1,1,1-Tricloro-2,2-di-(p.clor-feniletan)

Tehnice

Hexacloran (1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexaclorciclo-hexan)

Condiţionate:

Detox 5®

Heclotox 1,5®

Heclotox 3®

Duplitox 5+3

Fungicide agricole

Criptodin®

Solvenţi

Clorură de metilen

Tricloretilenă

Mase plastice

Policlorură de vinil

Combinatul Chimic Borzesti

E 1446

Nr. 4
VOL. 19
APRILIE
1 9 6 8

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

D. ZĂVOIANU şi A. MORI 193–196 Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrili

M. MARINESCU 197–199 Industria de sodă în Republica Socialistă România

I. BOITAN şi V. SĂVULESCU 200–204 Contribuţii la îmbunătăţirea procedeului de obţinere a sodei caustice, în scopul sporirii concentraţiei în hidroxid de sodiu

I. PETEU 205–208 Carbonatarea în procedeul amoniacal de fabricare a sodei

V. CIOCA 209–211 Montaj experimental pentru tratarea termică în plasmă a unor oxizi metalici folosiţi în procesele de cataliză

A. CUTCUTACHE 212–216 Dimensionarea optimală a izolaţiilor termice la conducte cu ajutorul calculatoarelor electronice

A. S. BANCIU 217–221 Despre cercetarea în chimie

B. CALMANOVICI 222–223 Metoda pentru determinarea gradului de reticulare

PROTECŢIA MUNCII

S. GÎRLAŞU şi I. COVRIG 224–225 Avertizor electronic de debit pentru protecţia antiexplozivă a analizoarelor de gaze

SCURTE COMUNICĂRI

V. ARMEANU şi E. DIAMANDESCU 226–228 Micrometoda fotocolorimetrică pentru dozarea Fe (III)

L. DIMOFTE, M. STERESCU şi I. RIZESCU 228 Dozarea 2-nitro-*m*-xilenului, obţinut la nitrarea *m*-xilenului, prin cromatografie în faza gazoasă

I. AL. CRIŞAN şi P. TĂNASE 228–229 Analiza complexometrică a amestecului de cupru (II) şi Zn (II)

CĂRŢI NOI
229

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE
230

CRONICĂ
230–231

AM REŢINUT PENTRU DV.
232–235

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI
236

INFORMAŢII ECONOMICE
237

COMITETUL DE REDACŢIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, acad. prof. dr. ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. I. V. Nicolescu, acad. prof. dr. ing. Cr. Simionescu, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. ing. M. Zapan.

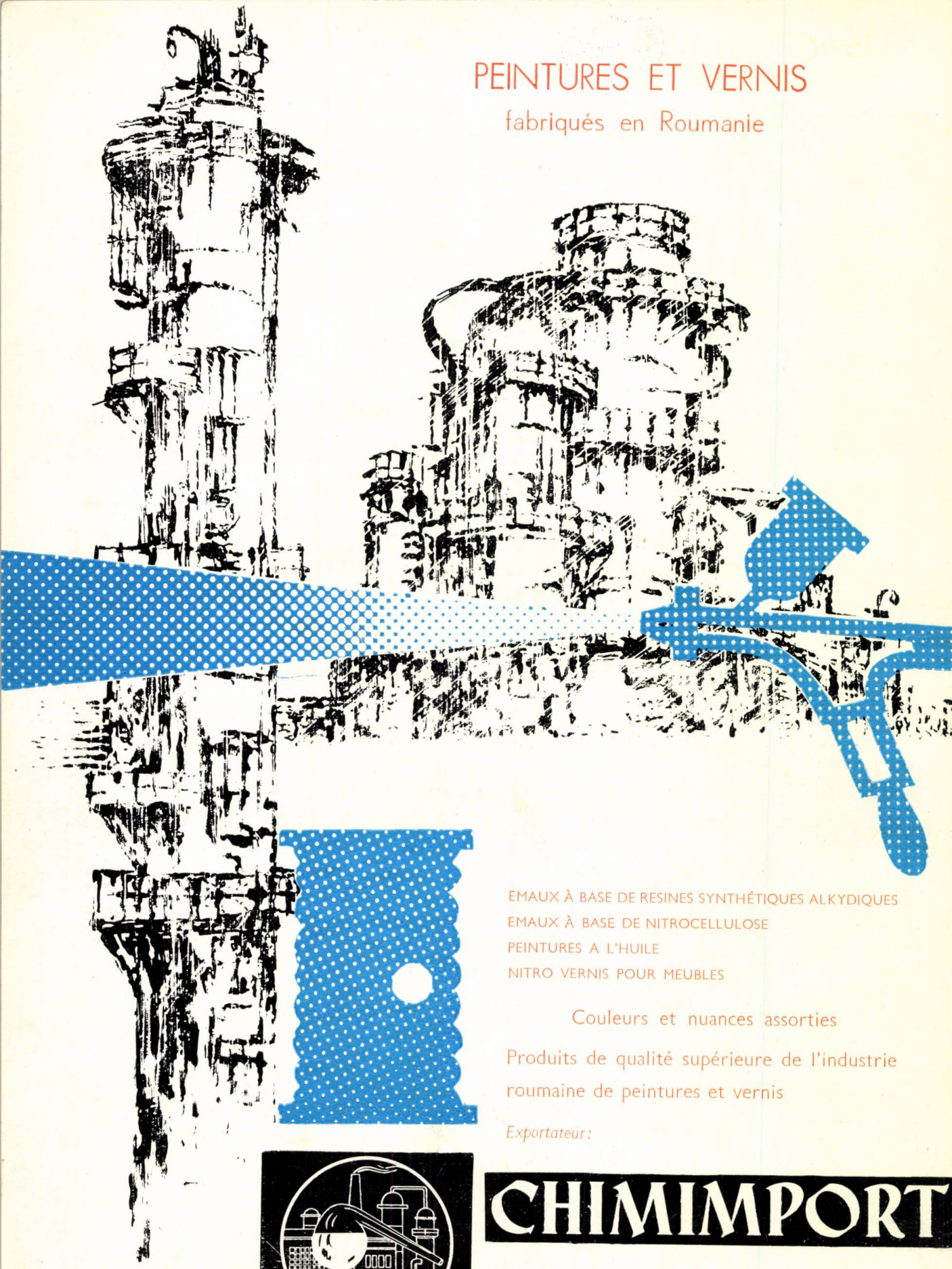
Fotografia de pe coperta I reprezintă: Combinatul chimic-Craiova.

The picture on the cover: The chemical Combine-Craiova.

Снимок на первой обложке: Химический Комбинат-Краиова.

PEINTURES ET VERNIS

fabriqués en Roumanie



EMAUX À BASE DE RESINES SYNTHÉTIQUES ALKYDIQUES
EMAUX À BASE DE NITROCELLULOSE
PEINTURES A L'HUILE
NITRO VERNIS POUR MEUBLES

Couleurs et nuances assorties

Produits de qualité supérieure de l'industrie roumaine de peintures et vernis

Exportateur:

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest — Roumanie 10, Bd. Republicii B.P.525
Télex: 184 et 185 — Téléphone 16.06.36
Télégrammes: Chimimport — Bucarest

Pour les renseignements prompts, adressez vous à l'Agence Economique de la Roumanie, de

1883

CONTENTS

D. ZĂVOIANU and A. MORI,

Researches concerni ngthe nitryl hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidene 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtylacetonitryls. 193

M. MARINESCU,

The soda industry of the Socialist Republic of Romania..... 197

I. BOITAN and V. SĂVULESCU,

Contributions to the improvement of the caustic soda obtention process in order to increase the sodium hydroxide concentration. 200

I. PETEU,

The carbonation in the ammoniacal process for soda production..... 205

V. CIOCA,

An experimental assembly for the plasma thermical treatment of some metallic oxides used in catalytical processes. 209

A. CUTCUTACHE,

The optimal dimensioning of the thermic insulations in conduits by means of electronic computers..... 212

A. S. BANCIU

Research in chemistry..... 217

B. CALMANOVICI,

A method of determining the reticulation degree 222

LABOUR PROTECTION

S. GÎRLAȘU and I. COVRIG,

Electronic flow alarm signal for the anti-explosive protection of gas analysers 224

BRIEF REPORTS

V. ARMEANU and E. DIAMANDESCU,

A photocolorimetric micromethod for the determination of Fe (III)..... 226

L. DIMOFTE, M. STERESCU and I. RIZESCU,

The determination of 2-nitro-m-xylene by gas-chromatography..... 228

I. AL. CRIȘAN and P. TĂNASE,

The complexometric analysis of the copper (II) and zinc (II)..... 228

D. Zăvoianu and Angela Mori: **Researches concerning the nitryl hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some benzilidene 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtylacetonitryls**

The influence is followed of the different electron rejecting or attracting substituents from the molecule of some benzilidene 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtylacetonitryls on speed constants, activation energies, enthalpies and entropies in the alkaline hydrolysis reaction.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 193
D. C. 547.239.212:542.938

I. Boitan and V. Săvulescu: **Contributions to the improvement of the caustic soda obtention process in order to increase the sodium hydroxide concentration**

The removal of the salts NaCl, Na_2CO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_4, H_2O, R_2O_3 from the NaOH solution has been studied on the basis of studies carried out by salt groups:
— NaCl is eliminated as early as the phase of the bicarbonate processing for debicarbonation whose content does not exceed 0.25%.
— Na_2CO_3 is removed by combined actions including the increase of caustification yields, the compounding of carbamate with sodium sulphate to burkertulite and the decantation for its crystals at 62°X and 420 DN/20 NaOH.
— Na_2SO_4 is limited to the dose control purposedly introduced into the system, for compounding the sodium carbonate and is maintained in the circuit 6—7 DN/20.
— The water is eliminated from the system by modifying the dehydration conditions, the temperature in the boiler IV being maintained at 550°C.
— R_2O_3 is limited by a directed decantation in five cooling boilers with the oxidation of the ferrous ion to ferric.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 200
D. C. 661.322.1

I. Peteu: **The carbonation in the ammoniacal process for soda production**

The paper is an attempt to give an answer to the major problems raised by the soda production after the ammoniacal process:
(1) On which factors and to what extent the sodium bicarbonate yield depends on these factors ?
(2) Which is the yield obtainable under the manufacturing conditions ?
(3) What is the influence of the concentration and temperature of the solutions on yield ?
It is shown that theoretical and practical transformations yields of 79.8% and 75% respectively are obtainable.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 205
D. C. 661.321.3

V. Cioca: **An experimental a sembly for the plasma therminal treatment of some metallic oxides used in catalytical processes**

The paper briefly describes the scheme and way of working of an assembly used by the author for the plasma treatment of the metallic oxide (hydroxide) powders. The basic elements of the assembly are the plasma source, the microreactor, the treatment chamber and the powder injector.
The thermic treatment is achieved along the plasma jet of a generator with arc discharge and hardening on cooled supports. The transformation processes occurring in contact with the plasmagenous medium and some auxiliary treatment gases leads to the formation of some useful products in laboratory researches It is suggested that the assembly be used within the framework of more complex studies concerning the structural changes induced by the thermic treatment at high temperatures of metal and metallic oxide powders and the improvement of their physical and chemical properties.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 209
D. C. 533.9: 66.097.1

A.Cutcudache: **The optimal dimensioning of the thermic insulations in conduits by means of electronic computers**

An algorythm is studied on the basis of which it is possible to determine by means of electronic digital computers the optimal dimensioning calculus of the thickness of thermic insulations in conduits. The algorythm described permits the obtention of a solution, respectively the insulation thickness allowing to reduce the annual costs and to observe the labour protection norms.
Parallel to algorythm description, the author points out the way of introducing it in a digital electronic computer furthermore presenting an original logical calculus scheme.
On the basis of a practical example the differences are shown that exist from the technical and economic viewpoints between a solution obtained by applying the practical dimensioning method based on the physical phenomenon of the heat exchange and a solution resulting from the optimal calculus. The economic advantages of the utilization of an electronic computer for performing such calculus are emphasized.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 212
D. C. 662.992:621.643.2:681.142—523

СОДЕРЖАНИЕ

Д. ЗЭВОИЯНУ и А. МОРИ

Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда бензилиденов 1, 2, 3 4-тетрагидронафтилацетонитрилов 193

М. МАРИНЕСКУ

Содовая промышленность в Социалистической Республике Румыния 197

И. БОЙТАН и В. СЭВУЛЕСКУ

В связи с улучшением способа получения едкого натрия с целью увеличения концентрации гидроокиси натрия 200

И. ПЕТЕУ

Карбонатизация в процессе производства соды аммиачным способом 205

В. ЧИОКА,

Опытный монтаж для термической обработки в плазме ряда металлических окисей применяемых в каталитических процессах 209

А. КУТКУТАКЕ,

Определение оптимальных размеров термических изоляций для трубопроводов при помощи электронных счетчиков 212

А. С. БАНЧУ,

Исследования в химия 217

Б. КАЛМАНОВИЧ,

Метод по определению степени ретикуляции 222

ОХРАНА ТРУДА

С. ГЫРЛАШУ и И. КОВРИГ,

Электронный сигнализатор дебита для противовзрывчатой защиты газовых анализаторов 224

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. АРМЯНУ и Е. ДИАМАНДЕСКУ,

Фотоколориметрический микрометод для дозирования Fe(III).. 226

Л. ТИМОФТЕ, М. СТЕРЕСКУ и И. РИЗЕСКУ,

Дозировка 2-нитро-m-ксилена, полученного при нитрировании m-ксилена, путем хроматографии в газовой фазе..... 228

И. АЛ. КРИШАН и П. ТЭНАСЕ

Комплексометрический анализ смеси меди (II) и цинка (II).... 228

Д. Зэвояну и Анджела Мори: **Исследования по гидролизу нитрилов. Щелочной гидролиз ряда бензилиденов 1, 2, 3, 4 п-тетрагидронафтилацетонитрилов**

Наблюдали воздействие, производимое различными электроноотталкивающими или электронопритягивающими замещенными молекулы ряда бензилиденов 1, 2, 3, 4-тетрагидронафтилацетонатрилов на константы скорости, активационной энергии, на анталпии активации и на энтропии активации щелочной реакции.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 193
Д.К. 547.230.212:542.938

И. Бойтан и В. Сэвулеску: **В связи с улучшением способа получения едкого натрия с целью увеличения концентрации гидроокиси натрия**

Принятые технологические решения отражают удаление солей: NaCl, Na_2CO_3, Na_2CO_4, H_2O_3, R_2O_3 из раствора NaOH на основе изучения проведенного на группах.

— NaCl — удаляется еще в фазе забора бикарбоната для дебикарбонирования, содержание которого не превышает 0,25%.

— $NaCO_3$ удаляется комбинированными действиями конкретизованными увеличением выхода каустификации, комплексированием карбоната с сульфатом натрия у буркертулита и отстойкой его кристаллов при 62°C. и 420 DN/20 NaOH.

— Na_2SO_4 ограничивается проверкой доз, специально внесенного в систему для комплексирования карбоната натрия — поддерживаемого в потоке 6—7 DN/20.

— Воду извлекают из системы путем изменения условий дегидрирования в том смысле, что температура в IV-м котле равна 550°C.

— R_2O_3 уменьшается путем определенной отстоики в пяти охладительных котлах с предусмотрением окисления железистого иона, в железный.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968 p. 200
Д.К. 661.332.1

И. Петеу: **Карбонатизация в процессе производства соды аммиачным способом**

В статье пытаются ответить на главные вопросы по производству соды аммиачным способом:
1. От каких факторов и в какой мере от них зависит выход углекислого натрия?
2. Какого выхода можно достигнуть в условиях производства?
3. Какое влияние имеет крепость и температура растворов на выход.

Доказывают, что теоретически можно получить выход превращения в 79,8%, а практически в 75%.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968 p. 205
Д.К. 661.321.3

В. Чиока: **Опытный монтаж для термической обработки в плазме ряда металлических окисей применяемых в каталитических процессах**

В статье описывается вкратце схема и способ работы монтажа используемого авторами для обработки в плазме порошков металлических окисей (гидроокисей). Основные элементы из которых состоит монтаж следующие: 1) источник плазмы; 2) микрореактор; 3) камера обработки; 4) нагнетатель порошка.

Термическая обработка происходит вдоль струи плазмы генератора с электрическим разрядом электрической дугой и закалкой на охлажденных подставках. Процессы превращения которые происходят при контакте с средой плазмы и с газами вспомогательной переработки приводят к образованию продуктов необходимых в лабораторных исследованиях.

Осуществленный монтаж предназначают использовать для ряда комплексных изучений по структурным изменениям исходящих путем термической обработки при высокой температуре металлических порошков и металлических окисей, а также и для улучшения их физико-химических свойств.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968 p. 209
Д.К. 533.9:66.097.1

А. Куткутаке: **Определение оптимальных размеров термических изоляций для трубопроводов при помощи электронных счетчиков.**

В статье изучается алгорифм на основании которого можно произвести оптимальный расчет измерения толщины термических изоляций при помощи электронных и цифровых счетчиков. Описанный алгорифм представляет возможность получить решение, т.е. толщину изоляции которая обеспечивает снижение общих годовых расходов и соблюдение норм по охране труда. Параллельно с описанием алгорифма указывается способ внедрения его в электронный цифровой счетчик с описанием логической схемы оригинального расчета.

На основе конкретного примера указываются различия, которые существуют с технической и экономической точек зрения между решением полученным путем применения практического метода измерения, основанного на физическом явлении теплообмена и решением получаемым оптимальным расчетом.

Указываются экономические преимущества применеяни электронного счетчика для производства расчета такого рода.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1S68 p. 212
Д.К. 662.992:621.643.2:681.142—523

INHALT

D. ZĂVOIANU und A. MORI,

Untersuchungen betreffend die Hydrolyse von Nitrilen. Alkaline Hydrolyse von Benziliden 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtilacetonitrilen..... 193

M. MARINESCU,

Die Sodaindustrie in der Sozialistischen Republic Rumänien..... 197

I. BOITAN und V. SĂVULESCU,

Beiträge zur Verbesserung des Verfahrens für die Herstellung von Ätznatron höherer Konzentrationen..... 200

I. PETEU,

Die Karbonisierung bei der Herstellung von Soda nach dem Ammoniakverfahren 205

V. CIOCA,

Versuchs-Aufbau für die Plasma-Wärmebehandlung einiger in der Katalyse verwendeten Metalloxyde..... 209

A. CUTCUTACHE,

Optimale Auslegung von Wärmeisolierungen an Rohrleitungen mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen..... 212

A. S. BANCIU,

Über die Untersuchung in der Chemie..... 217

B. CALMANOVICI,

Methode zur Bestimmung des Vernetzungsgrades..... 222

ARBEITSSCHUTZ

S. GÎRLAŞU und I. COVRIG,

Elektronischer Mengenwarner zum Antiexplosiven Schutz von Gasanalysatoren 224

KURZNACHRICHTEN

V. ARMEANU und E. DIAMANDESCU,

Fotokolorimetrische Mikromethode zur Bestimmung von Fe/III..... 226

L. DIMOFTE, M. STERESCU und I. RIZESCU,

Bestimmung des bei der Nitrierung von m-Xylols erhaltenen 2-nitro-m-Xylols, in der Gasphase mittels Chromatographie. 228

A. CRIŞAN und P. TĂNASE,

Komplexometrische Analyse eines Cu (II) und Zink (II)-gemisches..... 228

D. Zăvoianu und Angela Mori: **Untersuchungen betreffend die Hydrolyse von Nitrilen. Alkaline Hydrolyse von Benziliden 1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtilacetonitrilen**

Es wird der Einfluss beschrieben, den die verschiedenen elektronen abstossenden oder anzhiehenden Substituenten in Benziliden-1, 2, 3, 4-Tetrahydronaphtilacetonitrilmolekülen auf die Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien, Aktivierungswärmeinhalte und Aktivierungswärmen bei alkaliner Hydrolysereaktionen, ausüben.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 193

D. K. 547.239.212:542.938

I. Boitan und V. Săvulescu: **Beiträge zur Verbesserung des Verfahrens für die Herstellung von Ätznatron höherer Konzentrationen**

Die verfahrenstechnisch angewendeten Massnahmen bezwecken die Ausscheidung nachstehender Salze: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, H_2O, R_2O_3 an der NaOH-Lösung auf Grund des Gruppenstudiums dieser Salze:
— NaCl dessen Gehalt 0,25% nicht übersteigt, wird noch während der Übernahmephase des Bikarbonates zwecks Entbikarbonisierung;
— Na_2CO_3 wird durch kombinierte Massnahmen ausgeschieden, und zwar durch Erhöhung des Kaustifizierungsgrades Komplexsalzbildung des Karbonates mit Natriumsulfat zu Burkertulit und Abscheidung desselben als Kristalle durch dekantieren bei 62°C und 420 DN/20 NaOH.
— Na_2SO_4 wird nur durch Kontrolle der eingeführten Mengen verfolgt, da es bewusst für die Komplexbildung mit Natriumkarbonat eingeführt wird mit einer verbleibenden Konzentration von 6—7DN/20.
— Das Wasser wird aus dem Kreislauf entfernt indem man die Deshydratationsbedingungen ändert und zwar dadurch dass man im IV — Kessel die Temperatur bei 550°C beibehält.
— R_2O_3 wird durch eine geziehte Dekantierung in den fünf Kühlwannen begrenzt und der gleichzeitigen Oxydierung des Eisen II-Ions zu Eisen-III-Ions.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 205

D. K. 661.332.1

I. Peteu: **Die Karbonisierung bei der Herstellung von Soda nach dem Ammoniakverfahren**

Es wird versucht auf die Hauptprobleme bei der Herstellung von Soda nach dem Ammoniakverfahren zu antworten:
1) Welche sind die Faktoren und in welchem Masse bestimmen diese Natriumbikarbonatausbeute?
2) Welches ist die erreichbare Ausbeute bei den bestehenden Arbeitsbedingungen?
3) Welchen Einfluss haben Konzentration und Temperatur der Lösungen auf die Ausbeute?
Es wird bewiesen dass eine theoretische Umsetzung von 79,8% möglich ist und praktisch eine von 75%.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 205

D. K. 661.321.3

V. Cioca: **Versuchs-Aufbau für die Plasma-Wärmebehandlung einiger in der Katalyse verwendeten Metalloxyde**

Der Verfasser beschreibt kurz das Schema und die Arbeitsweise welche er bei der Behandlung mittels Plasma an einigen pulverförmigen Metalloxyden (Hydroxyde) anwendete. Die Hanptelemente des Aufbaus sind: 1) Plasmaquelle; 2) Mikroreaktor; 3) Behandlungsraum; 4) Pulverinjektor.
Die Wärmebehandlung erfolgt im Plasmastrahl der mit Hilfe eines Generators und elektrischem Bogen erzeugt wird sowie durch Härtung auf gekühlten Trägern, statt. Die Umänderungen durch das Plasma und zusätzlichen Gasbehandlung führen zu nützlichen Produkten für die Laborversuche.
Es wird beabsichtigt den verwendeten Aufbau im Rahmen ausgedehnter Studien zu verwenden, um die durch Wärmebehandlung hervorgerufenen Strukturänderungen bei hohen Temperaturen an Metallpulvern und Metalloxyden sowie deren physisch-chemischen Eigenschaften zu verbessern.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 209

D. K. 533.9:66.097.1

A. Cutcudache: **Optimale Auslegung von Wärmeisolierungen an Rohrleitungen mit Hilfe elektronischer Rechenmaschinen**

Der Aufsatz befasst sich mit dem Studium eines Algorythmuses mit dessen Hilfe und einer elektronischen Rechenmaschine man die optimale Berechnung für die Stärke einer Wärmeisolierung bei Rohren ausführen kann.
Auf Grund des beschriebenen Algorythmuses kann die Lösung, beziehungsweise Stärke der Isolierungschicht bestimmt werden, wodurch die Gesamtjahresauslagen vermindert werden unter Berücksichtigung der Arbeitsschutzvorschriften.
Zugleich mit der Beschreibung des Algorythmuses wird auch dessen Eingabe in die elektronische Rechenmaschine angegeben unter gleichzeitiger Angabe eines originellen logischen Rechenschemas.
An hand eines konkreten Beispiels, werden die Unterschiede vom technischen und wirtschaftlichen Standpunkt hervorgehoben unter Anwendung der Rechenweise auf Grund des physischen Wärmevorganges und der Optimierungsmethode.
Es werden die Wirtschaftlichen Vorteile hervorgehoben, die sich beim Verwenden eines Elektronenrechners ergeben.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 212

D. K. 662.992:621.643.2:681.142—523

SOMMAIRE

D. ZĂVOIANU et A. MORI,

Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidène 1, 2, 3, 4-tetrahydronaphtylacétonitriles. 193

M. MARINESCU,

L'industrie de la soude en République Socialiste de Roumanie. 197

I. BOITAN et V. SĂVULESCU,

Contributions à l'amélioration du procédé d'obtention de la soude caustique afin d'accroître la concentration en hydroxide de sodium. 200

I. PETEU,

Le carbonatage dans le procédé ammoniacal de fabrication de la soude..... 205

V. CIOCA,

Montage expérimental pour le traitement thermique à plasma de certains oxydes métalliques utilisés dans les processus de catalyse. 209

A. CUTCUTACHE,

Le dimensionnement optimum des isolations thermique dans les conduites à l'aide des calculatrices électroniques..... 212

A. S. BANCIU.

La rechercher dans le domaine de la chimie..... 217

B. CALMANOVICI,

Méthode pour la détermination du degré de réticulage. 222

PROTECTION DU TRAVAIL

S. GÎRLAŞU et I. COVRIG,

Avertisseur électronique de débit pour la protection antiexplosive des analyseurs de gaz. 224

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. ARMEANU et E. DIAMANDESCU,

Microméthode photocolorimétrique pour le dosage du Fe (III)..... 226

L. DIMOFTE, M. STERESCU et I. RIZESCU

Le dosage du 2-nitro-m-xylène, obtenu au nitrage du m-xylène par chromatographie à gaz. 228

I. AL. CRIŞAN et P. TĂNASE,

Analyse complexométrique du mélange de cuivre (II) et de zinc (II)..... 228

D. Zâvoianu et Angela Mori: **Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains benzilidène 1, 2, 3, 4-tétrahydronaphtyleacétonitriles**

On étudie l'influence exercée par différents substituants qui rejettent ou qui attirent les électrones de la molécule de certains benzilidène 1, 2, 3, 4-tétrahydronaphtylacétonitriles sur les constantes de vitesse, les énergies d'activation, les enthalpies d'activation et les entropies d'activation dans la réaction d'hydrolyse alcaline.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 193
C. D. 547.239.212:542.938

I. Boitan et V. Săvulescu: **Contributions à l'amélioration du procédé d'obtention de la soude caustique afin d'accroître la concentration en hydroxyde de sodium**

L'élimination des sels NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, H_2O, R_2O_3 de la solution de NaOH a été étudiée sur la base de l'étude par groupes de ceux-ci.
— Le NaCl est éliminé dès la phase de la transformation du bicarbonate pour la décarbonatation, dont la teneur ne dépasse pas 0,25%.
— Le Na_2CO_3 est éliminé par des actions combinées, telles que l'augmentation des rendements de caustication, le compoundage du carbonate avec du sulfate de sodium au burkertulite et la décantion des cristaux de celui-ci à 62°C et 420 DN/20 NaOH.
— Le Na_2SO_4 se limite au contrôle des doses, qui est introduit à deesein dans le système, pour compoundage du carbonate de sodium, en maintenant dans le circuit 6—7 DN/20.
— L'eau est éliminée du système par la modification des conditions de déhydratation dans le sens que la température dans la chaudière IV est maintenue à 550°C.
— Le R_2O_3 est limité par un décantage dirigé dans les cinq chaudières de refroidissement avec oxydation de l'ion ferreux au ferique.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 200
C. D. 661.322.1

I. Péteu: **Le carbonatage dans le procédé ammoniacal de fabrication de la soude**

L'article essaye de fournir des réponses aux problèmes majeurs de la fabrication de soude selon le procédé ammoniacal, à savoir
1) de quels facteurs et dans quelle mesure dépend de ceux-ci le rendement en bicarbonate de sodium;
2) quel est le rendement réalisable dans les conditions de fabrication?
3) quelle est l'influence de la concentration et de la température des solutions sur le rendement? Il est démontré que théoriquement on peut réaliser théoriquement un rendement de 75%.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 205
C. D. 661.321.3

V. Cioca: **Montage expérimental pour le traitement thermique à plasma de certains oxydes métalliques utilisés dans les processus de catalyse**

L'auteur décrit brièvement le schéma et la manière de travailler d'un montage utilisé par l'auteur pour le traitement à plasma des poudres d'oxydes (hydroxydes) métalliques. Les éléments essentiels du montage sont: 1) la source de plasma, 2) le microreacteur, 3) la chambre de traitement, 4) l'injecteur à poudre.
Le traitement thermique est réalisé le long du jet de plasma d'un générateur à décharge en arc électrique et par des opérations de trempe sur des supports refroidis. Les processus de transformation qui ont lieu au contact du milieu plasmogène et dans des gaz de traitement auxiliaires aboutissent à la formation de produits utiles dans les recherches de laboratoire.
Il est recommandable d'utiliser le montage réalisé pour effectuer des études plus complexes relatives aux modifications structurales produites par le traitement thermique à des températures élevées des poudres de métaux et d'oxydes métalliques, ainsi qu'à l'amélioration des propriétés physicochimiques de ceux-ci.

Rev. Chim. **19**, nr. 4, 1968, p. 209
C. D. 533.9:66.097.1

A. Cutcudache: **Le dimensionnement optimum des isolations thermiques dans les conduites à l'aide des calculatrices électroniques**

L'article contient la description d'un algorythme sur la base duquel il est possible d'effectuer, à l'aide des calculatrices électroniques numériques, le calcul optimal pour le dimensionnement de l'épaisseur des isolations thermiques dans les conduites.
L'algorythme permet d'obtenir une solution, respectivement l'épaisseur de l'isolation, qui rend possible la diminution des frais annuels totaux et le respect des normes de la protection du travail. Parallèlement à la description de l'algorythme, on indique la manière de l'introduire dans une calculatrice électronique numérique et on présent un schéma logique de calcul original.
Sur la base d'un exemple concret, on indique les différences qui existent au point de vue technique et économique entre une solution obtenue en appliquant la méthode pratique de dimensionnement basée sur le phénomène physique de l'échange de chaleur et une solution qui résulte du calcul optimal. On fait ressortir les avantages économiques de l'utilisation d'une calculatrice électronique pour l'exécution d'un pareil calcul.

Rev. Chim. **19**, nr, 4, 1968, p. 212
C. D. 662.992:621,643.2:681.142—523

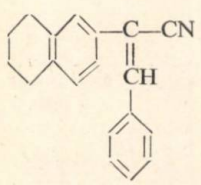
D. Zăvoianu şi Angela Mori

Hidroliza alcalină a unor benziliden 1, 2, 3, 4-tetrahidronaftilacetonitrili

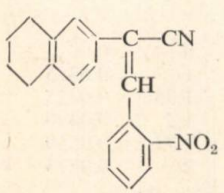
În continuarea cercetărilor pentru verificarea mecanismului hidrolizei alcaline a nitrililor propus de către R e m i c k [1], se prezintă în această lucrare studiul hidrolizei alcaline a unei serii noi de nitrili aromatici α-β nesaturaţi derivaţi de la benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul.

Sinteza acestor nitrili a fost redată într-o lucrare precedentă [2].

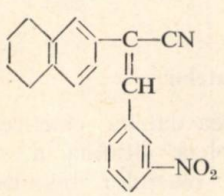
Nitrilii studiaţi sînt următorii:



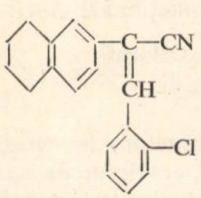
benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (I)



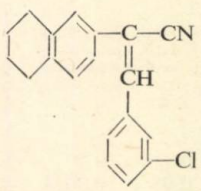
o-nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (II)



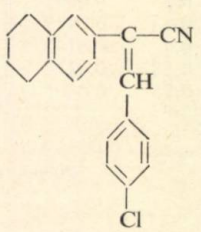
m-nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (III)



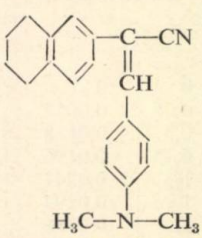
o-clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (IV)



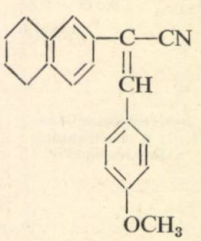
m-clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (V)



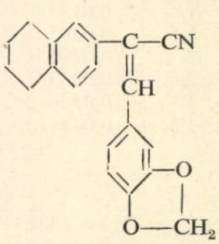
p-clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (VI)



p-dimetilaminobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (VII)



o-metoxibenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (VIII)



3,4-dioximetilenbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul (IX)

Hidroliza lor alcalină s-a făcut după metoda obișnuită [3], rezultatele fiind trecute în tabelele 1—2, semnificația coloanelor fiind următoarea:

t — timpul, h;

x — cantitatea de amoniac degajată la momentul t, exprimată în moli la litru;

k_2 — constanta de viteză a reacțiilor bimoleculare calculată după ecuația:

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b-a)} \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

în care:

$a - x$ este concentrația de nitril, moli/l;

$b - x$ — concentrația de KOH, moli/l.

Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI BENZILIDEN 1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTIL-ACETONITRILULUI LA 99,8°C a = 0,2480 moli/l; b = 0,9980 moli/l

Benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftil-acetonitrilul		*o*-Nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		*m*-Nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0132	0,08	0,0024	0,16	0,0018
2	0,0268	0,16	0,0062	0,33	0,0047
2,5	0,0318	0,25	0,0091	0,5	0,0071
3,5	0,0417	0,33	0,0119	0,75	0,0084
4	0,0461	0,4	0,0148		
4,5	0,0506	0,58	0,0177		
		0,75	0,0205		
k_{mediu} = 0,054 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,135 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,051 ± 0,01 l/mol.h	

o-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		*m*-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		*p*-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1,5	0,0207	0,25	0,0052	0,5	0,0103
2	0,0275	0,5	0,0118	1	0,0226
2,5	0,0343	0,75	0,0196	1,5	0,0320
3	0,0405	1	0,0247	2	0,0397
3,5	0,0463	1,25	0,0294	2,5	0,0497
4	0,0521	1,5	0,0350		
k_{mediu} = 0,060 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,099 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,090 ± 0,01 l/mol.h	

p-Dimetilaminobenziliden 1, 2, 3, 4-tetrahidronaftil-acetonitrilul		*p*-Metoxibenziliden 1, 2, 3, 4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		3, 4-Dioximetilen-benziliden 1,2,3,4-tetra-hidronaftil-acetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1,5	0,0269	1	0,0135	0,5	0,0058
2	0,0297	1,5	0,0203	1	0,0130
2,5	0,0369	2	0,0265	2	0,0193
3	0,0429	2,5	0,0333	2,5	0,0245
		3	0,0396	3	0,0303
		3,5	0,0444	3,5	0,0370
				4	0,0389
				4,5	0,0452
k_{mediu} = 0,068 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,058 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,045 ± 0,01 l/mol.h	

Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI BENZILIDEN 1,2,3,4-TETRAHIDRONAFTIL-ACETONITRILULUI LA 117°C a = 0,2480 mol/l; b = 0,9980 mol/l

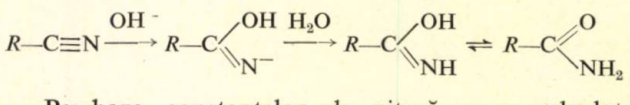
Benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftil-acetonitrilul		*o*-Nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		*m*-Nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0113	0,08	0,0038	0,25	0,0069
0,5	0,0216	0,16	0,0076	0,75	0,0211
0,75	0,0310	0,25	0,0105	1,5	0,0368
1	0,0404	0,33	0,0124	2	0,0433
1,25	0,0507	0,5	0,0157	2,5	0,0497
1,5	0,0591				
k_{mediu} = 0,185 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,172 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,106 ± 0,01 l/mol.h	

o-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftil acetonitrilul		*m*-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		*p*-Clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,16	0,0046	0,33	0,0268	0,25	0,0132
0,33	0,0108	0,5	0,0407	0,5	0,0260
0,5	0,0185	0,66	0,0531	0,75	0,0349
0,66	0,0252	0,83	0,0654	1	0,0433
0,83	0,0299	1	0,0752	1,25	0,0522
1	0,0355	1,16	0,0845		
1,16	0,0402				
1,33	0,0438				
1,5	0,0484				
k_{mediu} = 0,144 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,343 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,209 ± 0,01 l/mol.h	

p-Dimetilaminobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftil acetonitrilul		*p*-Metoxibenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul		3,4-Dioximetilenbenziliden 1,2,3,4-tetrahidro-naftilacetonitrilul	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,75	0,0344	1	0,0355	0,25	0,0093
1	0,0452	1,25	0,0425	0,5	0,0157
1,25	0,0522	1,5	0,0490	0,75	0,0250
1,5	0,0562	1,75	0,0559	1	0,0320
		2	0,0715	1,25	0,0370
				1,5	0,0435
k_{mediu} = 0,195 ± 0,01 l/mol.h		k_{mediu} = 0,154 ± 0,01 l/mol. h		k_{mediu} = 0,138 ± 0,01 l/mol.h	

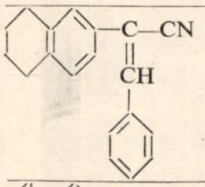
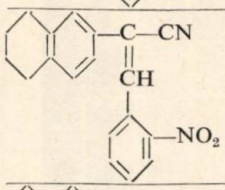
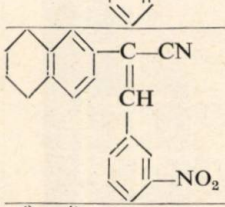
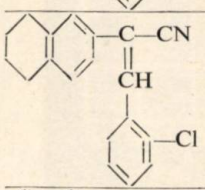
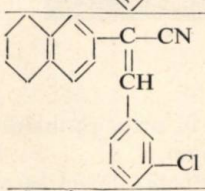
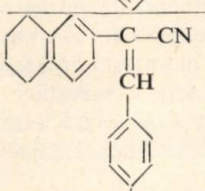
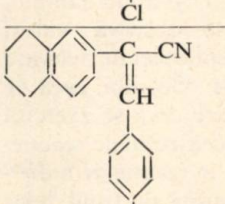
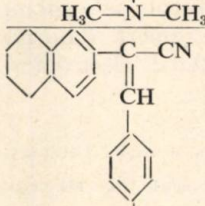
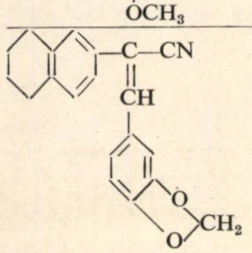
Discutarea rezultatelor

Din examinarea datelor cinetice, se constată că reacția de hidroliză alcalină a nitrililor studiați urmează ecuația reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă că treapta determinantă de viteză este, după R e m i c k, reacția dintre OH^- și gruparea funcțională nitril



Pe baza constantelor de viteză, s-au calculat energiile de activare, entalpiile de activare și entropiile de activare, care sînt trecute în tabela 3.

Tabela 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$ $1 \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	$k_{117°C}$ $1 \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	$E_{kcal/mol}$	$\Delta H^{\neq}_{kcal/mol}$	$\Delta S^{\neq}_{u.e.}$
	0,054	0,185	20,8	20	—27
	0,135	0,172	4,0	3,2	—70
	0,051	0,106	12,3	11,5	—50
	0,060	0,144	14,8	14,1	—52
	0,099	0,373	22,4	21,7	—51
	0,090	0,209	18,2	17,5	—33
	0,068	0,195	17,7	17	—34
	0,058	0,154	16,3	15,6	—38
	0,045	0,138	18,8	18,1	—32

Examinînd rezultatele consemnate în tabela 3 se constată că gruparea nitro situată în poziția orto produce o mărire substanțială a constantei de viteză față de constanta de viteză a nitrilului de referință, benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul, cu o scădere corespunzătoare a energiei de activare. O creștere ușoară a constantei de viteză se observă și în cazul *m*-clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilului și a *p*-dimetilaminobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilului. Ceilalți substituenți nu provoacă modificări substanțiale asupra constantelor de viteză față de nitrilul de referință, benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul.

Pare mai interesant de discutat influența substituenților asupra energiilor de activare. Astfel introducerea substituenților nitro provoacă o scădere a energiei de activare indiferent de pozițiile pe care le ocupă (pentru orto scăderea este mai mare decît pentru meta, datorită probabil diminuării efectului inductiv cu distanța).

Un efect remarcabil asupra energiei de activare îl prezintă clorul în poziția orto; acest efect este mai atenuat în poziția para pentru ca în poziția meta să se comporte invers, energia de activare crescînd. Această diferență de comportare a substituentului clor în diferitele poziții se datorește probabil unei suprapuneri a efectelor inductiv și electromer, suprapunere valabilă numai pentru pozițiile orto și para, în poziția meta acționînd numai efectul inductiv.

În ceea ce privește acțiunea celorlalți substituenți asupra energiei de activare se constată că prezintă în general aceeași influență de ușoară scădere a energiei de activare.

Parametrii de activare

Din datele privitoare la entalpiile de activare și entropiile de activare cuprinse în tabela 3, se poate reprezenta grafic variația entalpiei de activare $\Delta H^{\neq}$ în funcție de entropia de activare $\Delta S^{\neq}$, obținîndu-se o linie dreaptă caracteristică (fig. 1) corespunzătoare relației liniare izocinetice:

$$\Delta H^{\neq}_{\text{kcal/mol}} = 24{,}1 + 193\ \Delta S^{\neq}\ \text{u.e.}$$

Dacă se urmărește variația entalpiilor de activare și entropiilor de activare față de cele corespunzătoare nitrilului de referință, se constată cîteva aspecte interesante.

Astfel, în cazul *o*-nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilului valorile scăzute ale entalpiei de activare și entropiei de activare pot fi explicate probabil prin suprapunerea efectelor inductiv și electromer care determină diminuarea inhibiției polare a solvatării. Pentru izomerul *m*-nitrobenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul, entalpia de activare și entropia de activare scad de asemenea față de valoarile corespunzătoare ale nitrilului de referință benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul, dar

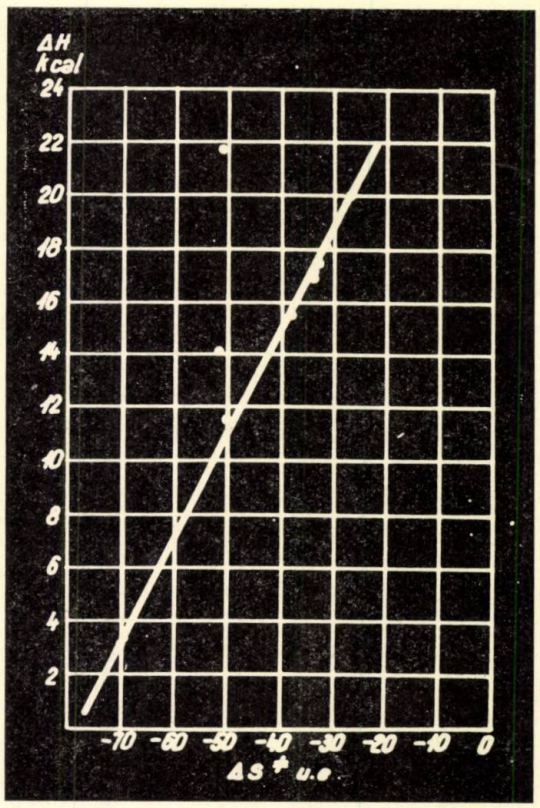


Fig. 1

în mai mică măsură decît la izomerul orto, probabil din cauza absenței efectului electromer.

Valori foarte apropiate pentru entropia de activare prezintă izomerii orto și meta clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilii, unde se manifestă de asemenea o diminuare a inhibiției polare a solvatării. Această diminuare a inhibiției polare a solvatării este însă mai redusă la izomerul *p*-clorbenziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitrilul.

Pentru nitrilii cu substituenții *p*-dimetilamino, *p*-metoxi și 3,4-dioximetilen, se observă valori scăzute ale entropiei de activare și entalpiei de activare comparativ cu cele ale nitrilului de referință, ceea ce arată aceleași influențe de diminuare care se exercită asupra inhibiției polare a solvatării centrului de reacție.

În concluzie, se poate aprecia că în reacția de hidroliză alcalină a nitrililor α, β-nesaturați de tipul benziliden 1,2,3,4-tetrahidronaftilacetonitril, se exercită influențe de natură inductivă și electromeră, datorită existenței unui sistem conjugat continuu de electroni π.

Bibliografie

1. Remick, A. E. În: Electronic interpretation in organic Chemistry, ed. a II-a, New York, John Wiley, 1949, p. 424.
2. Zăvoianu, D. și Mori, Angela. În: Analele Univ. București. Seria Științele Naturii, 1968 sub tipar.
3. Angelescu, E., Vasîliu, G., Zăvoianu, D. și Nan, F. În: Studii și cercetări de Chimie, Acad. R.P.R., București, 3, 1961 p. 459.

M. Marinescu

INDUSTRIA DE SODĂ ÎN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Dezvoltarea industriei produselor sodice în ţara noastră înainte de 23 August 1944 nu s-a făcut nici pe departe pe măsura condiţiilor naturale. Zăcămintele de sare din Moldova şi Oltenia, din Muntenia şi Transilvania au fost folosite doar pentru extracţia sării de bucătărie.

După 1944 fabrica mică şi învechită de la Ocna Mureş a fost dezvoltată şi înzestrată cu utilaje moderne şi aparatură de măsură şi control.

La sfîrşitul primului plan cincinal, fabrica din Ocna Mureş producea de două ori mai multe produse decît în 1938.

Dezvoltarea economiei naţionale a impus dezvoltarea industriei de produse sodice pe de o parte ca să facă faţă necesităţilor interne şi cererilor pieţei externe, pe de altă parte să ţină pas cu dezvoltarea tehnică în vederea obţinerii unor produse competitive. Nivelul tehnicii mondiale se justifică prin preţ redus şi productivitate mare.

Pe locul vechii fabrici de la Ocna Mureş s-a ridicat o adevărată uzină, care în cursul celui de al doilea plan cincinal avea o capacitate de producţie de patru ori mai mare decît în 1938.

În paralel la Govora în vecinătatea zăcămintelor de sare de la Ocnele Mari s-a construit o uzină modernă, cu o capacitate iniţială de 150 000 t/an produse sodice, astăzi capacitatea este de 200 000 t/an.

Mărirea capacităţii de producţie la Ocna Mureş s-a realizat pe baza unui proiect complex elaborat la începutul anului 1952. S-au început lucrările de investiţii în urma cărora s-a ajuns ca la sfîrşitul anului 1963 să se atingă o capacitate de 300 000 t/an carbonat de sodiu brut.

Realizarea proiectului s-a făcut în trei etape:

— între anii 1952—1958 s-a realizat mărirea la o capacitate de producţie de 125 000 t. carbonat de sodiu brut;

— între anii 1958—1959 s-a realizat mărirea la o capacitate de producţie de 200 000 t carbonat de sodiu brut;

— între anii 1959—1963 s-a mărit capacitatea la 300 000 t/an.

După anul 1963, prin indentificarea şi valorificarea rezervelor latente s-au realizat producţii superioare proiectului iniţial de mărire a capacităţii de producţie astfel că în 1966 s-a obţinut o producţie de 359 000 t carbonat de sodiu brut.

În anul 1966 s-a întocmit proiectul şi s-au început lucrările de investiţii pentru înlăturarea unor strangulări interfazice al căror efect va fi mărirea capacităţii de producţie la 400 000 t/an carbonat de sodiu brut, ceea ce înseamnă de 8 ori capacitatea de producţie a anului 1938.

Legat de creşterea capacităţii de producţie la carbonatul de sodiu brut s-a realizat şi mărirea capacităţii la produsele principale, sodă calcinată şi sodă caustică şi celelalte produse secundare: bicarbonat de sodiu rafinat şi farmaceutic, silicat de sodiu solid şi lichid, ionosil, clorura de calciu etc. păstrîndu-se un raport între produse, raport impus de consumul acestor sortimente în diferitele sectoare ale industriei, de necesarul de export cît şi de nevoile de viaţă în continuă dezvoltare.

Faţă de capacităţile de producţie prevăzute în proiecte în diferite etape de dezvoltare s-au obţinut producţii în general mai mari după cum se vede din tabela 2 care prezintă evoluţia capacităţilor în diverse perioade mai importante începînd cu anul 1938 şi producţiile de vîrf obţinute în perioadele respective:

Tabela 1

Anul	Carbonat de sodiu brut,		Soda calcinată		Soda caustică,	
	t/an	prod. vîrf, t/zi	t/an	prod. vîrf, t/zi	t/an	prod. vîrf t/zi
1938	35 600	120	23 500	10	8 000	—
1948	41 000	180	23 300	—	11 700	—
1952	74 400	256	50 900	191	15 700	—
1958	135 597	502	83 300	402	32 600	142
1960	206 900	711	122 800	502	55 000	200
1963	326 200	1 044	228 000	802	65 700	238
1966	358 700	1 110	239 700	816	80 200	274

Dezvoltarea an de an a capacităţilor de producţie, prin montarea de utilaje noi, s-a făcut concomitent cu perfecţionarea continuă a utilajelor şi instalaţiilor tehnologice de capacităţi reduse.

Dacă urmărim etapele de montare şi modernizare a utilajelor cheie se poate constata o modificare corespunzătoare a capacităţilor de producţie a utilajelor respective şi deci a întregii instalaţii.

Cuptoarele de var. La naţionalizare în 1948 existau trei cuptoare de var cu un diametru nominal 3,6 m avînd fiecare o capacitate de ardere de 150 t/zi calcar. În 1954 s-a construit un cuptor de var care putea arde circa 280 t/zi calcar.

Aceste patru cuptoare au funcţionat singure pînă în anul 1957 cînd a fost terminată o linie nouă compusă din 3 cuptoare de capacitate mare. Începînd din anul 1958 pînă în 1960 s-au demolat cele 3 cuptoare vechi şi în locul lor s-au construit alte două cuptoare cu capacitate mărită.

Grupul absorbţie — distilaţie. Uzina avea în 1948 două grupuri de absorbţie-distilaţie cu o capacitate de producţie de 280 t/zi carbonat de sodiu brut fiecare. Odată cu începerea lucrărilor de investiţii s-au mai montat în 1954 şi în 1963 cîte un grup de absorbţie-distilaţie cu o capacitate de producţie de cîte 300 şi 400 t/zi carbonat de sodiu brut fiecare.

Coloanele de carbonatare — precipitare. Şi această instataţie la naţionalizare era prevăzută cu utilaje vechi şi de capacitate redusă şi anume existau 8 coloane mici cu o capacitate de producţie de 40—45 t/zi carbonat de sodiu brut.

În anul 1953 s-au montat 2 coloane cu zece compartimente în loc de şase compartimente de răcire, iar în anul 1954 încă 4 coloane de construcţie nouă. În anul 1956 cele 8 coloane cu capacitate de răcire redusă, au fost transformate în coloane cu capacitate de răcire mărită.

Calcinatoare. În 1948 erau montate 5 calcinatoare statice tip Thelen de capacitate 25 t/zi/calcinator, iar imediat după naţionalizare a mai fost montat unul. Aceste 6 calcinatoare au funcţionat pînă în anul 1956 cînd au fost demontate. Paralel

cu funcţionarea acestora, începînd din 1955 s-au montat calcinatoare rotative de capacitate mare astfel în 1955—2 calcinatoare rotative, în 1956—1 calcinator, în 1959—2 calcinatoare, în 1961—1 calcinator şi în 1962—2 calcinatoare, astfel că începînd cu 1962 sînt montate 8 calcinatoare rotative, din care funcţionează în mod normal 6 calcinatoare, unul fiind de rezervă, iar unul în reparaţii capitale.

La fel se poate urmări şi dezvoltarea secţiei de fabricarea sodei caustice.

Staţiile de evaporare. La naţionalizare secţia funcţiona cu o staţie de evaporare de capacitate mică, 60 t/zi leşie caustică care era formată dintr-un aparat principal de evaporare şi 5 aparate secundare. În anul 1953 s-au mai montat la această staţie un evaporator principal şi s-a înlocuit unul secundar cu altul de tip nou de capacitate mărită, tip cu care s-au înlocuit toate aparatele de evaporare secundare.

O dată cu începerea lucrărilor de investiţii în 1954 a început construirea celei de a doua staţie de capacitate mărită şi înlocuirea aparatelor vechi din prima staţie, astfel că în 1958 ambele staţii au fost aduse la capacitatea mai mare.

Paralel cu lucrările de investiţii s-au făcut importante lucrări de mică mecanizare care au adus importante economii prin reducerea preţului de cost, creşterea productivităţii muncii, reducerea numărului de muncitori etc. astfel:

Lucrările de mică mecanizare au început în anul 1954, între anii 1954—1958 fiind executate 7 lucrări printre care amintim, dozajul uniform şi constant al sulfului şi gipsului la soda caustică pentru a se evita dezechilibrări ale procesului tehnologic şi înlocuirea transportoarelor de var tip Kratzer, ceea ce a permis transportul sigur al varului de la magazine la hala nouă a tobelor de var.

În octombrie 1962 s-a dat în funcţie instalaţia pentru dizolvat soda calcinată, pentru înlocuirea aparatului de bicarbonator în caz de reparaţii la acest aparat. Această lucrare s-a făcut pentru eliminarea strangulării din procesul tehnologic, strangulare care apărea în caz de reparaţii, deoarece existînd numai două de bicarbonatoare se reducea producţia la jumătate. Prin această lucrare s-au obţinut economii în valoare de circa 590 000 lei/an, economii obţinute din reducerea preţului de cost şi prin creşterea producţiei.

Tot în anul 1962 a fost dată în funcţiune instalaţia construită în vederea dezincrustării aparatelor grupurilor de distilaţie — absorbţie, lucrare prin care se înlătura operaţiunea de dezincrustare manuală şi se scurtează termenul de dezincrustare cu 12 zile, obţinîndu-se economii în valoare de circa 45 000 lei/an.

În anul 1964 s-au făcut o serie de lucrări de mică mecanizare care au dus la realizarea unor economii importante. Astfel „Răcirea gazelor cu bioxid de carbon" prin adoptarea unor răcitoare noi după compresoarele de CO_2, în scopul eliminării unei însemnate cantităţi de căldură care introdusă în coloanele de carbonatare — precipitare influenţau negativ procesul de producţie.

S-a obţinut astfel un beneficiu de circa 650 000 lei/an.

O altă strangulare din procesul de producţie şi anume descărcarea calcarului intrat în uzină cu maşini auto şi remorci, a fost eliminată prin executarea lucrării de mică mecanizare „Instalaţie de descărcare mecanizată a calcarului din maşini auto şi remorci".

Această lucrare a eliminat de asemenea muncile grele şi cu volum mare de la acest punct, rezultînd beneficii totale de 140 000 lei/an.

În acelaşi timp a fost dată în funcţiune instalaţia de preparare şi dozare continuă a polisulfurilor de sodiu necesară aparatelor supuse coroziunii şi cu efort pozitiv în obţinerea unei sode de calitate superioară prin micşorarea conţinutului de oxizi de fier din aceasta, obţinîndu-se economii de 300 000 lei/an.

La sfîrşitul anului 1964 a început să funcţioneze şi instalaţia de ionosil la o capacitate mărită de 300 t/an, mărire ce s-a realizat de asemenea prin lucrări de mică mecanizare, obţinîndu-se economii de circa 900 000 lei/an.

În anul 1965 s-a realizat o importantă lucrare prin amplasarea în cadrul uzinei a unei instalaţii automatizate de ambalare mecanizată a sodei calcinate în ambalaje mici. Această lucrare permite îmbunătăţirea rentabilităţii uzinei prin mecanizare a tuturor operaţiunilor de la confecţionarea cutiei pînă la lipirea cutiei cu sodă, creşterea productivităţii muncii de la 112,9 t/muncitor-an la 269,1 t/muncitor-an, prin reducerea numărului de muncitori de la 62 muncitori la 26 muncitori.

În ianuarie 1966 a fost dată în funcţiune şi supraînălţarea liniei CFU pentru descărcarea calcarului din vagoane, realizîndu-se economii însemnate, prin reducerea preţului de cost, reducerea numărului de muncitori şi eliminarea efortului fizic, de circa 930 000 lei/an.

La începutul anului 1967 s-au mai terminat două lucrări de mică mecanizare. Astfel s-a executat modernizarea grupului nr. 2 de distilaţie, aducîndu-l la o capacitate mărită egală cu a grupului nr. 4 eliminînd prin aceasta strangulările existente în producţie şi anume la distilarea leşiilor.

De asemenea la începutul anului 1967 s-a terminat o altă lucrare de mică mecanizare, o nouă mărire de capacitate la secţia „Ionosil" ca urmare a creşterii cererilor pentru acest produs.

După cum se vede, paralel cu dezvoltarea şi modernizarea secţiilor de producţie principale s-a pus un accent şi pe aducerea capacităţilor de producţie la produsele secundare la nivelul cererilor actuale şi la nivelul actual de tehnicitate.

Astfel secţia de fabricarea bicarbonatului de sodiu rafinat şi farmaceutic înfiinţată în anul 1927, ajunge ca în 1938 să producă 985 t/an. În anul 1962 prin înlocuirea unor aparate vechi cu funcţionare discontinuă s-a realizat în 1965 o capacitate de 7 823 t/an, capacitate ce s-a dublat în 1966 la 15 000 t/an prin lucrări de investiţii.

De asemenea şi celelalte produse au fost dezvoltate corespunzător. Astfel pentru instalaţia de silicat de sodiu solid şi lichid înfiinţată în 1929, s-a construit o hală nouă, cu 2 cuptoare noi. Această secţie producea în anul 1957 două tipuri de silicat de sodiu lichid, în 1958—3 tipuri, iar în 1966 ajunge să producă 5 tipuri, cu utilizări în diferite industrii ca: metalurgie, industria hîrtiei, industria textilă etc.

Totodată s-au lărgit sortimentele de produse de larg consum. În 1957 începe fabricarea ionosilului în staţia pilot, iar în cursul anului 1958 pe scară industrială. În martie 1958 începe de asemenea producţia de clorură de calciu tehnică din care apoi începînd din anul 1963, se produce şi clorura de calciu cristalizată pentru uz alimentar.

Pe baza unui proces tehnologic românesc, pornind de la dolomită prin caustificare se obţin, începînd din februarie 1965 două sortimente de săruri de magneziu sub forma a două calităţi diferite şi anume: oxid de magneziu tehnic şi farmaceutic, carbonat bazic de magneziu tehnic şi farmaceutic.

Dezvoltarea capacităţilor de producţie la produsele secundare se poate urmări din datele redate în tabela 2. (în t/an).

Capacitatea de producţie a uzinei de sodă Govora care iniţial era prevăzută la 120 000 t/an carbonat de sodiu brut cu punerea în funcţiune în două etape: o primă etapă de 90 000 t/an tot obţinut sub formă de sodă calcinată, o a doua etapă

Tabela 2

	1938	1957	1958	1962	1963	1965	1966
Bicarbonat de sodiu	985	4 512	4 828	6 400	6 400	7 300	7 300
Silicat solid	—	3 058	4 098	5 100	5 700	5 700	6 200
Silicat lichid	—	2 800	5 400	9 200	10 600	11 000	16 100
Ionosil	—	—	17	94	109	303	337
$CaCl_2$ tehnică	—	—	90	285	200	203	220
$CaCl_2$ cristalizată	—	—	—	—	49	45	36
Compuşi de magneziu	—	—	—	—	—	125	175

cu capacitatea totală 120 000 t/an, cu 80 000 t/an sodă calcinată şi 30 000 t/an sodă caustică, a fost ulterior mărită la 150 000 t/an carbonat de sodiu brut din care 90 000 t/an sodă calcinată şi 40 000 t/an sodă caustică.

Datorită unor modificări aduse în instalaţiile de sodă calcinată şi caustică, producţia de CSB, sodă calcinată şi caustică a crescut an de an.

Evoluţia anuală a capacităţilor de producţie este redată în tabela 3: (mii t.).

Tabela 3

	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966
C.S.B.	62,3	134,9	162,5	169,5	179,3	193,8	200,8
Sodă calcinată	59,6	84,4	99,4	102,9	109,3	126,9	133,8
Sodă caustică	—	29,4	42,0	45,1	44,0	46,7	46,1
Silicat solid	—	—	—	—	3,5	5,5	4,8
Silicat lichid	—	—	—	—	—	5,9	7,2

Principalele modificări aduse instalaţiei proiectate care au condus la realizarea depăşirilor de capacitate au fost:

— montarea unor separatori de picături în scopul îndepărtării condensatelor şi prelucrarea lor separat, şi mărind corespunzător capacitatea de prelucrare a leşiei de filtru.

Prin aplicarea acestei modificări, capacitatea de producţie a întregii linii tehnologice creşte cu 20 t/zi CSB, ceea ce reprezintă economii de circa 3 milioane lei/an:

— modificarea barbotajului la distiler, prin care se realizează încărcarea suplimentară a grupului de distilaţie cu leşie de filtru, sporul de producţie fiind de circa 8 200 t/an CSB ceea ce reprezintă circa 4,2 milioane lei/an.

— mărirea capacităţii de alimentare a calcinatoarelor de sodă prin mărirea alimentatoarelor de bicarbonat. Prin această modificare s-a putut realiza creşterea capacităţii de producţie a calcinatoarelor de la 105 t/zi cît prevedea proiectul tehnic, la 145 t/zi.

Aportul cercetărilor şi al mişcării de inovaţii la Uzinele de produse sodice — Ocna Mureş

În anul 1959 în cadrul lucrărilor de cercetare s-a studiat problema îmbunătăţirii decantării nămolului la fabricarea sodei caustice. Problema a fost rezolvată şi aplicată imediat în producţie fapt ce a dus la îmbunătăţirea procesului tehnologic şi la mărirea capacităţii de producţie la faza de decantare a nămolului.

În perioada 1960—1966 s-a studiat şi aplicat în producţie problema îmbunătăţirii calităţii sodei calcinate Ca urmare a acestei lucrări conţinutul de fier în soda calcinată a scăzut de la 80—100 g Fe_2O_3/t la 20—30 g Fe_2O_3/t.

De asemenea s-a studiat posibilitatea obţinerii bicarbonatului de sodiu rafinat cu greutatea volumetrică scăzută (pufos) fapt care a permis proiectarea unei linii industriale de fabricaţie care a intrat în funcţiune în cursul anului 1967. Prin realizarea acestui produs se vor putea menţine pieţile externe unde în ultimul timp se cere tot mai mult acest produs.

O importanţă deosebită în creşterea capacităţilor de producţie, reducerea consumurilor specifice, îmbunătăţirea indicilor de utilizare pe aparate a avut-o şi mişcarea de inovaţii.

Printre cele mai importante amintim:

În 1958 a fost realizată inovaţia: „Instalaţia de desprăfuire pe principiul Venturi, care a rezolvat o problemă importantă — desprăfuirea gazelor de la cuptoare — prelungindu-se durata de funcţionare a compresoarelor de CO_2.

„Dezincrustarea aparatului saturator de amoniac" şi „Utilizarea aburului secundar de la aparatele DER „au contribuit în mare măsură la reducerea timpului de oprire pentru dezincrustarea aparatelor saturatoare de amoniac şi utilizarea completă a aburului secundar de la evaporatoarele de leşie caustică.

Alte inovaţii au contribuit la ridicarea indicilor de utilizare şi îmbunătăţirea calităţii sodei caustice ca: „Metodă pentru obţinerea sodei caustice de calitate superioară" — „Mărirea capacităţii de producţie la staţiile de evaporare".

Prin aplicare în 1964 a inovaţiei „Mecanizarea descărcării calcarului din vagoane" s-au realizat importante economii

Inovaţia „Procedeu pentru obţinerea de silicat de sodiu lichid cu greutate specifică 1,47—1,56, inregistrată şi aplicată în anul 1966 a adus o contribuţie importantă la mărirea capacităţii de producţie la instalaţia de obţinere a silicatului de sodiu

La Uzina de produse sodice — Govora

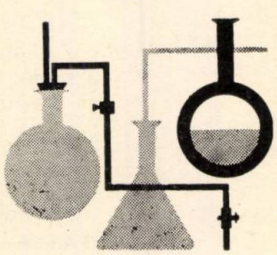
În scopul stabilirii tehnologiei de ardere a calcarului subgabarit pentru valorificarea unei însemnate cantităţi de calcar s-a întreprins o lucrare de cercetare.

Stabilind o tehnologie de ardere pentru noile condiţii s-au obţinut rezultate satisfăcătoare, care permit valorificarea superioară a unei însemnate cantităţi de calcar. Urmare imediată a fost îmbunătăţirea calităţii produselor de ardere, var şi CO_2, reducerea consumurilor specifice de calcar şi cocs, prelungirea duratei de funcţionare a cuptoarelor între două reparaţii capitale.

Cercetarea privind stabilirea condiţiilor tehnologice de lucru pentru obţinerea sodei caustice de calitate superioară a dus la rezultate bune, ceea ce a permis că încă din anul 1964 să se treacă la obţinerea sodei caustice superioare pe scară industrială.

Bibliografie

1. Peţeu, I. şi Dumitriu, N.: Tehnologia sodei şi a produselor sodice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1960.
2. Bănăţeanu, I., Dumitriu, N., Hopisteanu, E., Mînăscurtă, V.: Tehnologia produselor sodice. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
3. Marinescu, M., Mohai, St.: Tehnologia chimică anorganică. Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
4. Material documentar obţinut de la U. S. Govora, Uz. Prod. Sodice Ocna Mureş şi CHIMIMPORT.



I. Boitan şi V. Săvulescu

Contribuţii la îmbunătăţirea procedeului de obţinere a sodei caustice, în scopul sporirii concentraţiei în hidroxid de sodiu

Producţia de sodă caustică se menţine pe plan mondial în zona unei eventuale supraproducţii cauzate de dezechilibrul dintre producţia şi consumul de clor. Dacă în 1964 aproximativ 1,9 mil. t sodă calcinată erau transformate în sodă caustică, în 1970 se estimează un excedent de 300 mii t sodă caustică electrolitică. Este suficient de îngrijorător pentru piaţa capitalistă faptul că în 1975 S.U.A. îşi va ridica consumul de clor la 11,04 mil. t/an, respectiv 40% din producţia mondială, iar Europa va consuma în acelaşi an 8,28 mil. t, în timp ce necesarul de clor al ţărilor socialiste va depăşi 4,14 mil. t/an. Cunoscîndu-se că pentru o parte clor se obţin 1,1 sodă caustică electrolitică se estimează numai în S.U.A. un surplus de 2 mil. t sodă caustică în 1970, ceea ce va determina încă de pe acum valorificarea sodei caustice în zonele dominate de soda calcinată şi anume, sticla şi aluminiul. Valorificarea însă este limitată de preţul sodei calcinate, pe care o înlocuieşte, de 12—13 lire/t faţă de 35—40 lire/t sodă caustică, cît se încasează în mod curent. Această situaţie a determinat o creştere a preţului clorului frînînd, într-o oarecare măsură, dezvoltarea producţiei. Ceea ce însă va influenţa în mod hotărît restabilirea consumului echilibrat de clor şi sodă caustică, după părerea specialiştilor japonezi, se referă la clorul obţinut din clorura de amoniu — „lichidul mamă" — din fabricaţia sodei calcinate.

După cum s-a anunţat, societăţile Solvay & Co şi imperial Chemical Industries, au asimilat tehnologia respectivă.

Dacă în procedeul clasic al caustificării, o tonă de sodă caustică revine la 25—27 lire — din care 16—19 lire reprezintă costul sodei calcinate supusă caustificării, o tonă de sodă caustică electrolitică revine numai la 17,5—18 lire. Ori ceea ce preocupă pe toţi specialiştii se rezumă la întrebarea: Noul procedeu va aduce după sine şi scăderea mult aşteptată a preţului sodei calcinate şi prin aceasta a hidroxidului de sodiu? Fără a se putea da un răspuns, deocamdată, acestei întrebări, se poate afirma că se depun eforturi considerabile de către o serie întreagă de ţări în scopul evitării pericolului unei supraproducţii de sodă caustică.

Dacă sub raportul sodă caustică-clor sînt posibile şi se caută soluţii economice în favoarea menţinerii în producţie a sodei caustice din sodă calcinată, sub raportul indicilor de calitate se optează cu precădere în favoarea calităţii sodei electrolitice.

Realizarea unor indici calitativi, comparabili pînă la echivalenţă, a părut mult timp o absurditate economică. Contrar acestor păreri se vor prezenta soluţiile tehnice adoptate la Uzina de produse sodice Govora încă din 1964 şi care au permis obţinerea sodei caustice prin caustificarea cu var a sodei calcinate, la indici de calitate proprii sodei caustice electrolitice.

1. Retrospectiva calităţii sodei caustice obţinute prin caustificarea varului cu sodă calcinată

În cei peste 70 de ani de cînd se fabrică sodă caustică prin caustificarea cu var a sodei calcinate, nu s-au semnalat îmbunătăţiri substanţiale ale indicilor de calitate. Această stare, de fapt, a prilejuit o atitudine fermă negativă faţă de orice încercare de ridicare a concentraţiei în hidroxid în dauna impurităţilor. Astfel stînd lucrurile, soda caustică cu o concentraţie în hidroxid de 96% se obţinea, pînă în 1940, în toate uzinele producătoare. Soda electrolitică şi în special catodul de mercur, revoluţionează conţinutul în hidroxid, pe care-l urcă la peste 98%. În această nouă situaţie, soda caustică obţinută din soda calcinată încearcă să se apropie de conţinutul în hidroxid al sodei electrolitice, reuşindu-se în unele din instalaţii, concentraţii de 97,4 la 97,6%, fără însă a depăşi limita celor 98%.

De aici au început cercetările efectuate în perioada 1962—1964 la Uzina de produse sodice — Govora care au avut drept scop să perfecţioneze procedeul caustificării în vederea obţinerii sodei caustice din soda calcinată la calitatea celei electrolitice (catod mercur) şi la un preţ de cost competitiv.

2. Fundamentarea teoretică a tehnologiei adoptate

În materialele care au stat la dispoziţie şi au putut fi consultate se atestă posibilitatea teoretică, dar mai ales practică, de obţinere a sodei caustice superioare* [1]. Fie că se foloseşte răcirea soluţiilor concentrate de sodă caustică [2] fie că se foloseşte un procedeu

* Calitatea superioară pentru soda caustică este definit de STAS 98—62.

perfecționat în S.U.A. [3] capabil să asigure următorii indici:

%NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	M_2O_3	Fe_2O_3
98,5	0,6	0,3	0,25	0,005	0,0015

SiO_2	Ca	MgO
0,15	0,004	0,004

rezultatul tehnic este unul și același — indicii ceruți de calitatea superioară ai sodei caustice pot fi obținuți. Cuprinderea eforturilor tehnice în limita unei eficiențe economice acceptabile a rămas mult timp o necunoscută ca dealtfel și faptul dacă un astfel de produs se poate fabrica, sau nu, în tonajul apreciabil cerut sodei caustice.

Cercetarea întreprinsă a fost strict menținută în cadrul bine definit de cunoscutul procedeu al caustificării ceea ce a însemnat restudierea sistemului NaOH — Na_2CO_3 — Na_2SO_4 — NaCl în solvent H_2O (4), sistem analizat de mulți cercetători [5], dîndu-se posibilitatea cunoașterii înaintate a proprietăților fizico-chimice ale hidroxidului de sodiu. Nu s-a neglijat nici faptul că varul, pentru caustificarea carbonatului furnizează o altă serie de săruri cu comportament de asemenea studiat [6], precum și pentru întregirea tabloului sărurilor înglobate în soda caustică, trebuie avute în vedere și sărurile metalelor Fe, Mn, Cu și Co care pot parveni în soluție ca urmare a atacului alcalin, corosiv, asupra aparatelor folosite. Toate, în aceeași soluție, în diferite concentrații, limitează conținutul hidroxidului la maximum 98%.

Pentru studiu, aceste săruri au fost grupate arbitrar în 3 grupe:

— grupa „sărurilor de sodiu"; hidroxid, carbonat, clorură și sulfat.

— grupa „sărurilor metalelor ușoare": ale calciului, magneziului, aluminiului și siliciului.

— grupa „sărurilor metalelor grele": ale fierului și manganului.

Cercetările întreprinse pe aceste grupe au necesitat însă o prealabilă verificare a metodelor analitice cerute de standarde, stabilindu-se cu această ocazie, exactitatea insuficientă a unora dintre acestea.

Se redau mai jos rezultatele obținute la analizarea aceleeași probe de sodă caustică, aplicînd metodele din următoarele standarde, precum și metodele de analiză ale laboratorului de cercetări al Uzinei de produse sodice — Govora notate „G".

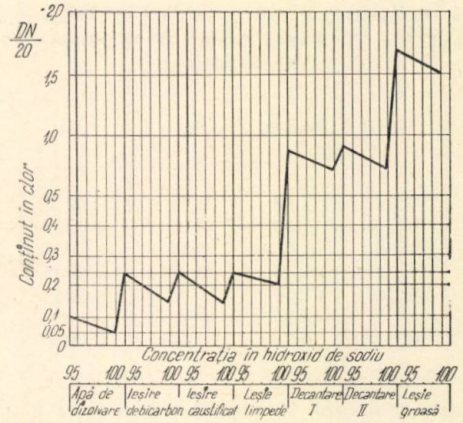


Fig. 1. Diagrama: conținut în clor — concentrația în hidroxid a produsului finit.

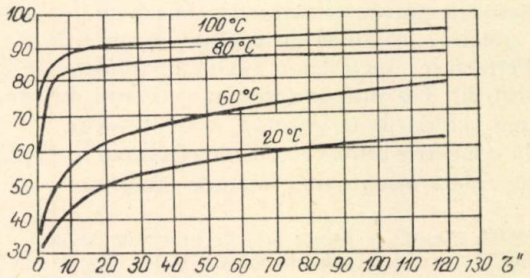


Fig. 2. Diagramă: grad — durată de caustificare la 20, 60, 85, 100°C pentru var obținut din calcarul Bistrița-Pietreni.

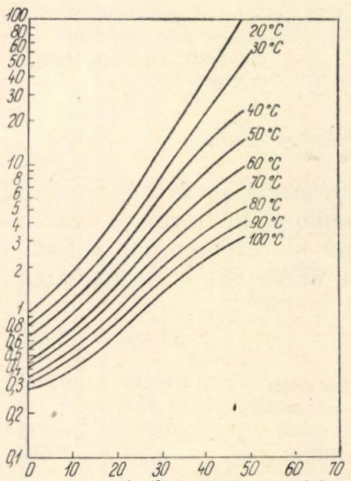


Fig. 3. Viscozitatea soluțiilor de hidroxid de sodiu.

Tabela 1

TABLOUL STANDARDELOR ANALIZATE

România	STAS	98-62	NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3	R_2O_3
Uniunea Sovietică	GOST	2263-59	NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3	R_2O_3
Cehoslovacia	CSN	651415-53	NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3	—
Bulgaria	BDS	2362-61	NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3	—
R. D. Germană	TGL	2861-62	NaOH	Na_2CO_3	—	Fe_2O_3	—
Franța	NFT	20-323-60	—	—	NaCl	—	—
+	NFT	20-322-60	—	Na_2CO_3	—	—	—

Tabela 2 *

VALORILE OBȚINUTE LA ANALIZAREA ACELEEAȘI PROBE DE SODĂ CAUSTICĂ PE BAZA INDICAȚIILOR URMĂTOARELOR STANDARDE

	NaOH	Na_2CO_3	NaCl	Fe_2O_3	R_2O_3
STAS	98,32	1,58	0,73	0,0022	0,019
GOST	98,33	1,57	0,17	0,0037	0,018
CSN	98,36	1,36	0,17	0,0035	—
BDS	98,26	1,58	0,82	0,0035	—
TGL	98,50	1,31	—	0,0042	—
NFT	—	0,72	0,83	—	—
„G“	98,52	0,72	0,14	0,0028	—

* Evident este cazul standardelor în vigoare în perioada anilor 1962.

Din examinarea valorilor din tabela 2 se conclude că metodele prevăzute sînt criticabile și nu pot caracteriza obiectiv produsul de calitate superioară.

Perfectarea metodelor analitice, folosite de laboratorul din Govora, a apropiat produsul de caracterizarea standardului german și cel francez.

În concluzie după cercetările efectuate în 1962 s-au putut aplica următoarele metode analitice:

1. NaOH, Na_2CO_3 — titrare față de indicator cooper.
2. Na_2CO_3 — gazvolumetric.
3. NaCl — mercurimetric, în prezența de nitroprusiat de sodiu sau mai bine difenilcarbazon în soluție H — cationică.
4. Na_2SO_4, NaCl — din soluția H — cationică, acidimetric după îndepărtarea CO_2 prin fierbere; SO_4 calculîndu-se prin diferență.
5. Fe_2O_3 — filtrare pe strat afînat de fulgi de azbest, dizolvare cu acid tioglicolic și colorimetrare.

Grupa sărurilor de sodiu

În această grupă au fost cuprinse pentru studiu sărurile de sodiu aflate în soluția finală din fabricația sodei caustice și care reprezintă față de condițiile impuse prin STAS 98—65 următoarele abateri:

	STAS	PG*	± %
hidroxid de sodiu	98,000	96,200	— 1,800
carbonat de sodiu	1,500	1,720	+ 0,220
clorura de sodiu	0,500	0,876	+ 0,376
sulfat de sodiu	—	0,660	—

* P G reprezintă indicativul „Produs Govora“.

Ca urmare a lucrărilor desfășurate de încadrare în sistemul cuaternar NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4 și NaCl în solvent apă [4] au rezultat și au fost aplicate următoarele soluții:

a. Eliminarea clorurii de sodiu încă din bicarbonatul de sodiu supus debicarbonatării umede.

Pentru aceasta soluția care părăsește debicarbonatorul trebuie să măsoare o concentrație în clor cuprinsă între 0,15 la 0,20 DN/20. Acest conținut poate fi menținut prin spălarea bicarbonatului pînă la maxim 0,2% NaCl din greutatea carbonatului de sodiu (obținut prin debicarbonatarea lui) și controlul conținutului în clorură al apei de dizolvare a bicarbonatului, care nu va fi mai mare de 0,1 DN/20. În aceste condiții se asigură o variație a conținutului în clorură de-alungul fluxului tehnologic după cum rezultă din tabela 3.

Pentru aceste limite produsul finit înglobează maxim 0,40% clorură de sodiu și este din acest punct de vedere acceptat de STAS 98—95 la calitate superioară.

b. Îndepărtarea carbonatului de sodiu prin sporirea randamentelor de caustificare, răcirea și decantarea* soluțiilor de 400—420 DN/20.

Rezultatele lucrărilor efectuate pe instalația industrială, de creștere valorică a randamentului de caustificare [7] cu 3—5% au stabilit că viteza reacției de caustificare poate crește prin modificarea temperaturii de la 88 la 102°C. Necesarul de căldură este dat de un abur de joasă presiune și reprezintă 0,11 Gcal/t. Aparatul utilizat în acest scop este caustificatorul vertical. Ceea ce însă completează tehnologia clasică a caustificării își are obiectul în concentrarea prin evaporare a unei soluții decantate la concentrația 420DN/20 alcalinitate totală, urmată de scăderea temperaturii soluției de la 95°C la 65—62°C — în vederea separării carbonatului cristalizat ca burkeitulit (Na_2CO_3 2 Na_2SO_4).

În tabela 4 se poate urmări micșorarea conținutului sărurilor prin răcirea soluției concentrate de hidroxid.

Răcirea soluției de hidroxid angajează după sine o importantă modificare a vîscozității.

Prin aceste condiții temperatura optimă de 62°C răspunde atît de realizarea germenilor de cristalizare a sărurilor urmărite a fi îndepărtate astfel, cît și de asigurarea vitezei de decantare. Atît răcirea cît și decantarea sînt operații introduse în procedeul clasic pentru soluții cu 400—420 DN/20 hidroxid de sodiu și facilitează obținerea sodei caustice la o calitate superioară competitivă celei electrolitice — catod mercur.

c. Deshidratarea soluțiilor de hidroxid de sodiu lipsit de un conținut important de săruri în sulfat, carbonat și clorură ridică spre rezolvare posibilitatea de concentrare pînă la 1 240—1 260 g/l NaOH în ultima treaptă de evaporare, ceea ce ar asigura, conform

* Decantarea a fost adoptată după numeroase încercări de filtrare pe diferite straturi filtrante pînză Aranco, fulgi de azbest, etc., încercări soldate cu rezultate nesatisfăcătoare.

Tabela 3

CONȚINUT ÎN CLOR DN/20 PENTRU DIFERITE ETAPE ALE PROCESULUI TEHNOLOGIC PENTRU PRODUSUL CU 98% NaOH

Locul de probă	apa de dizolvare	ieșire debicarbonator	ieșire caustificator	Rezervor leșie limpede	Decantarea simplă	Decantarea dublă	Leșie groasă
Normă stabilită	0,08—0,12	0,16—0,24	0,16—0,24	0,20—0,26	0,75—0,90	0,85—0,95	1,50—1,70

Tabela 4

CONCENTRAȚIA SOLUȚIEI DUPĂ EVAPORARE ÎN TREI TREPTE, CALCULATĂ PENTRU PRODUS FINIT CU ȘI FĂRĂ RĂCIRE, %

	95°C	65°C	55°C
Hidroxid de sodiu	96,88	98,32	98,46
Carbonat de sodiu	1,69	0,94	0,57
Sulfat de sodiu	0,80	0,32	0,12
Clorură de sodiu	0,62	0,46	0,86

curbei, hidraților hidroxidului de sodiu, în funcție de temperatură [5] (fig. 4), o deshidratare la căldarea 4-a în jurul temperaturii de 530—550°C.

În aceste condiții suma sărurilor cristalizate de sodiu se apropie de 99,98% din care hidroxidul singur reprezintă 98,50%, conferindu-i încadrarea în clasa celor mai apreciate calități ale sodei caustice.

Grupa sărurilor „metalelor ușoare — calciu, magneziu, aluminiu și siliciu

De o foarte mare atenție s-au bucurat cercetările efectuate și care aveau să precizeze soluțiile pentru obținerea varului necesar caustificării [7]. Importanța acestei preocupări constă în faptul că prin var sînt introduse în produsul finit săruri ca oxizi, silicați și silicoaluminați care pot deprecia calitatea urmărită a produsului. Oxizii de calciu, magneziu, aluminiu și siliciu, ca și combinațiile complexe ale acestora, pătrund în circuitul de fabricație odată cu varul. Eliminarea lor are loc într-o anumită proporție în fazele de trecere în carbonați de calciu și magneziu în timp ce silicea și oxidul de aluminiu pot prejudicia în anumite condiții procesul decantării carbonaților. Din considerentele mai sus arătate, atenția a fost concentrată asupra determinării calității, temperaturii și duratei de calcinare a pietrei de var asupra procesului caustificării carbonatului de sodiu cu var (fig. 5).

Cum reacția de transformare a oxizilor în carbonați nu decurge total și cum acești oxizi remanenți influențează negativ viteza de decantare a carbonaților precipitați, s-a cercetat influența metilcarboxicelulozei la decantarea suspensiei carbonat de calciu și magneziu în leșii alcaline cu rezultate satisfăcătoare.

În concluzie varul obținut din calcar 98,5% $CaCO_3$ la 1 100°C pentru un timp de trecere de 34 ore prin cuptorul vertical h = 18 m, asigură o bună caustificare primară și secundară. În ceea ce privește limpezirea soluției de hidroxid de sodiu 10—11% (fără metilcarboxiceluloză) se realizează optim pentru o suprafață de decantare de 31,7 m^2/t produs finit și oră.

Măsurile adoptate asigură de asemenea, păstrarea în timp a randamentului termic la stația de evaporare prin aceea că suprafețele de schimb de căldură rămîn curate,în acest caz oxizii metalelor menționate sînt nedozabili în produsul finit.

Grupa „metalelor grele" — fier și mangan

Deosebit de convingătoare pentru o calitate superioară este culoarea albă a produsului finit. Culoarea albă a sodei caustice produce o bună

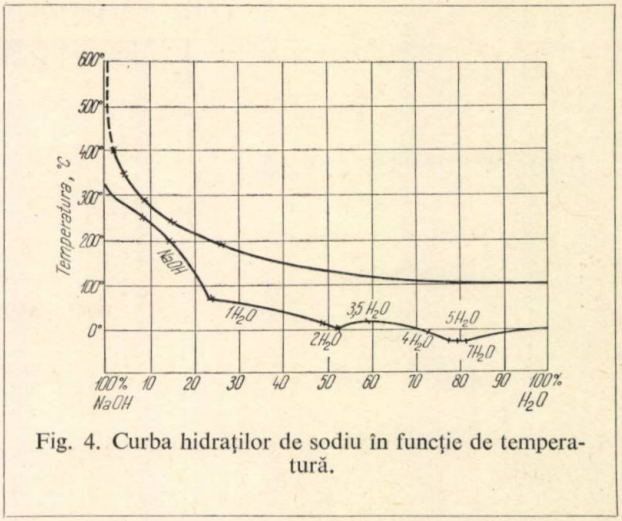


Fig. 4. Curba hidraților de sodiu în funcție de temperatură.

apreciere în rîndul larg a consumatorilor ei, adeseori nespecialiști, sau nespecializați pentru alte verificări. Din această cauză culorile alb-murdar, gri, alb-verzui sau roz și în sfîrșit brun, sînt tot atîtea bariere în calea calității superioare. Care sînt cauzele și în ce măsură acestea conferă produsului una sau alta din colorațiile arătate, a constituit de asemenea terenul unor susținute lucrări.

Fără îndoială că nu constituie pentru nimeni o surpriză informația că în instalațiile de sodă caustică se desfășoară cu toată plenitudinea o coroziune capabilă să transforme în oxizi de fier o bună parte a fierului din oțelurile aliate sau nu, ca și din fontă fie ea chiar aliată.

Adoptarea de către unii specialiști a nichelului ca metal cu proprietăți nobile față de alcalinitatea ridicată a lichidelor vehiculate în proporții de 11—12 m^3/t de produs finit, nu poate constitui o măsură la îndemîna oricui și este lesne de înțeles de ce. Atunci cu atît mai mult este știut că folosirea fierului dar mai ales a aliajelor lui obișnuite, ca fonte și

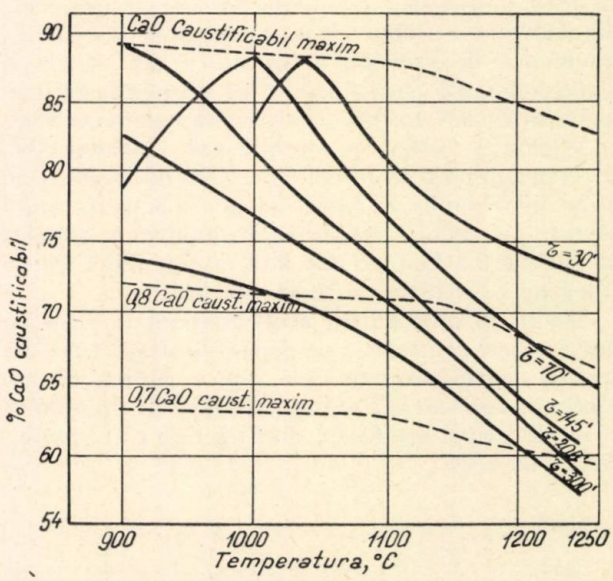


Fig. 5. Influența temperaturii și duratei de calcinare a calcarului de Govora, asupra conținutului în CaO constificabil.

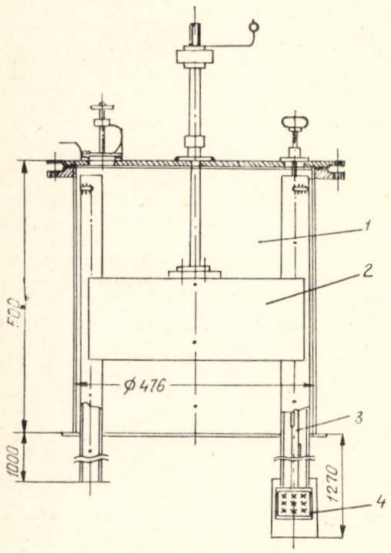


Fig. 6. Dozator de sulf: *1* — cutia; *2* — dizlocuitor; *3* — raclor; *4* — distribuitor.

limita admisă a sărurilor de siliciu, aluminiu și fier ceea ce conferă produsului posibilitatea de a fi recunoscut la o calitate superioară.

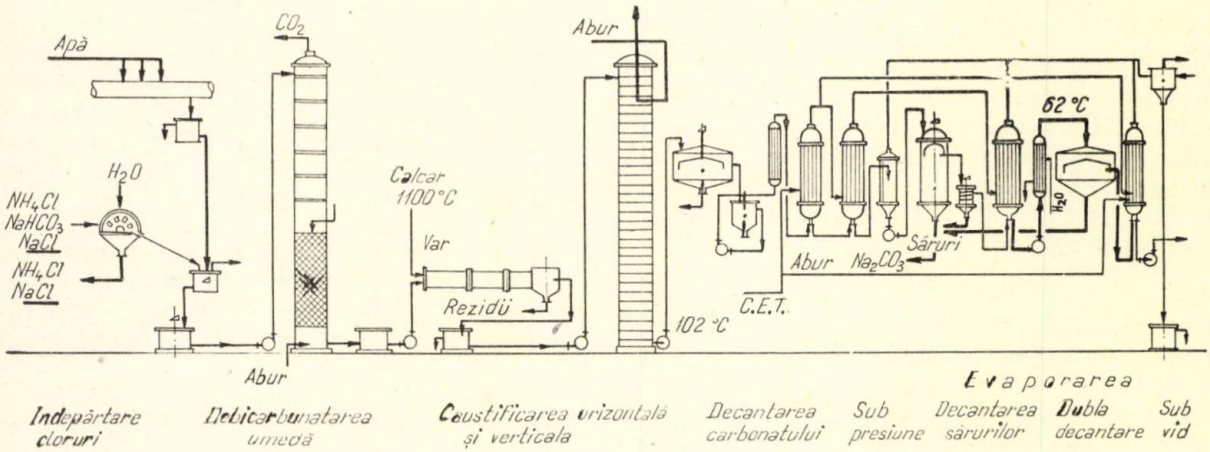
În acest scop:

1) Se elimină, din faza de solvire a bicarbonatului de sodiu, clorură de sodiu la limita de 0,16—0,25 DN/20 (exprimat în clor);

2) carbonatul de sodiu se înlătură atît prin ridicarea randamentelor de caustificare cu 3 la 5% pentru 102°C folosind var din calcar ars la 1 100°C, cît și prin răcirea și decantarea la 62—65°C a soluțiilor de 420 DN/20 alcalinitate totală;

3) concentrarea soluțiilor groase de hidroxid de sodiu, se realizează prin deshidratarea înaintată la 550°C cînd conținutul în hidroxid ajunge la 98,3—98,6%;

Fig. 7. Linie tehnologică modificată în scopul obținerii sodei caustice cu peste 98% NaOH.



oțeluri, ridică cîteva probleme de pasivare împotriva corozunii. Tot atît de știut este că folosirea oțelurilor aliate cu nichel dar mai ales a nichelului pur este la fel de prohibit datorită costurilor ridicate ale acestora. În acest cadru general, soluțiile folosite de procedeul din Govora, a trebuit să țină seama de necesitatea economică de utilizare a aparaturii din metale și aliaje cunoscute „caustificării" cu adoptarea antioxidanților și pasivatorilor, de asemenea cunoscuți. Ceea ce asigură și conferă produsului finit culoarea albă, se concretizează în dozele de sulf adăugate prin dispozitivul din figura 6 în căldarea V-a la temperatura căldurii de 540°C. Depășirea cantitativă a dozelor de sulf de 0,8 kg/t produs finit, atrage după sine o colorație roșie-brună a sodei caustice.

Astăzi în mod curent acest conținut în oxizi de fier este bine controlat și nu depășește 60 g/t. Cu toate acestea cadrul preocupărilor pentru găsirea de noi soluții de combatere a coroziunii, de acest tip, rămîne la fel de larg și insuficient investigat de către producătorii de sode.

Concluzii

Se poate asigura tehnic și economic o concentrație în hidroxid de sodiu a sodei caustice de 98,5% la un conținut de carbonat de sodiu sub 1,0% și clorură de sodiu în mai mult de 0,5%. Totodată se asigură și

4) sărurile metalelor fier, mangan și cupru se elimină prin decantarea soluțiilor groase iar ponderea lor în circuitul de fabricație se limitează prin măsuri de protecție împotriva coroziunii.

Aceste contribuții au servit și servesc Uzinei de produse sodice din Govora la obținerea continuă încă din 1964 a peste 40 000 t sodă caustică cu 98,3—98,6% NaOH, constituind după părerea specialiștilor acestei uzine, posibilitatea menținerii în exploatare a instalațiilor de caustificare (fig. 7). Cu atît mai mult cu cît economicitatea acestei fabricații este asigurată. Prețul oferit pentru această calitate depășește cu pînă la 30% prețul oferit pentru calitatea imediat inferioară.

Bibliografie

1. Winnacker Küchler. Editura tehnică, București, 1962, p. 369, 391—395.
2. Mendeleev, I. I. Bazele chimiei II p. 13 și 323.
3. * * * Encyclopedia of chemical technology, New-York, Dosar I.D.T. 34914 1947.
4. * * * Spravocinik na rasvorimosti solevii sistem. Goskimisdat 1954.
5. Gmelins Handbuch, der Anorganischen Chemie **8**, Auflage, Natrium, p. 168—216.
6. Calistru, G. și Cornelia Leonte. Buletinul Institutului Politehnic Iași 1960 „Contribuții la determinarea influenței calității temperaturii și duratei de calcinare a pietrei de var asupra procesului caustificării carbonatului de sodiu cu var".
7. Calistru G. și Cornelia Leonte. Buletinul Institutului Politehnic Iași 1960 „Contribuții la studiul reacțiilor de caustificare".
8. * * * Perspectivele produselor clorosodice pe plan mondial, prelucrare după Biki, nr. 143 (12.756), 1965, p. 4, Chemical Week, **97**, nr. 5, 1965, p. 38.
9. * * * Cum carbonatul de sodiu anhidru afectează balanța de sodă caustică/clor „European Chem-News" **7**, **180**, 25, iun. 1965, p. 33—39.

I. Peteu

Carbonatarea în procedeul amoniacal de fabricare a sodei

Carbonatarea în forma preconizată de Solvay constă în saturarea cu bioxid de carbon a unei soluții amoniacale de saramură concentrată. Desigur că, în funcție de raportul dintre cantitățile de substanțe care reacționează, se pot obține cele mai variate rezultate.

Cercetătorii care au încercat să teoretizeze procesul de fabricație, au folosit pentru cercetările lor, aceeași metodă: carbonatarea soluțiilor amoniacale de sare. Rezultatele la care au ajuns, au fost însă foarte puțin concludente și aceasta dovedește că nu tot ceea ce se petrece în mare în uzină, se poate reproduce în mic în fază de laborator.

În esență, la baza procesului de fabricație stă reacția:

$$NaCl + NH_3 + H_2O + CO_2 = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

care poate fi reprezentată mai simplu prin reacția de dublu schimb:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons NaHCO_3 + NH_4Cl$$

respectiv o reacție cu perechi de săruri reciproce, care, după cum sînt condițiile, merge de la stînga la dreapta sau invers.

Reacția are o particularitate; reprezintă echilibrul a patru săruri aflate în contact și este unul dintre cele mai complicate cazuri ale legii fazelor. Trebuie să se precizeze însă că cele patru săruri nu reprezintă patru substanțe independente ci numai trei, cea de a patra putînd fi oricînd reprezentată prin celelalte trei săruri, deci adusă la dispariție. În felul acesta avem patru substanțe: apă și trei săruri. La un echilibru perfect toate cele trei săruri trebuie să se afle în fază solidă. Trebuie precizat că, deși în cazul de față, se lucrează cu soluții saturate cu bioxid de carbon și — din punct de vedere al legii fazelor — la prima vedere bioxidul de carbon ar putea fi socotit un component independent, totuși bioxidul de carbon nu este o variabilă independentă.

Cu aceste premize articolul de față încearcă să răspundă la următoarele probleme:

1) De ce factori și în ce măsură depinde de aceștia randamentul în bicarbonat de sodiu solid?

2) Care este randamentul realizabil în condiții stabilite în prealabil?

3) Ce influență are concentrația și temperatura soluțiilor asupra randamentului?

O soluție de clorură de sodiu de o anumită concentrație, supusă unei reacții de dublu schimb cu carbonat de amoniu (fie sub formă de sare solidă sau format prin carbonatarea saramurii amoniacale), duce, după depunerea bicarbonatului de sodiu, la o soluție conținînd NaCl, NH_4Cl și $NaHCO_3$.

Deoarece $NaHCO_3$ rămas în soluție se pierde în timpul prelucrării soluției-mume, pentru recuperarea amoniacului, conform reacției:

$$NH_4Cl + NaHCO_3 = NaCl + NH_3 + CO_3 + H_2O$$

din punct de vedere practic este corect să socotim tot sodiul din soluția-mumă ca NaCl, iar tot amoniacul sub formă de NH_4HCO_3 și NH_4. În această situație procesul de dublu schimb poate fi caracterizat din două puncte de vedere:

— din punctul de vedere al utilizării clorurii de sodiu și

— din punctul de vedere al utilizării amoniacului.

În acest scop se definește ca randament în sodiu sau coeficient de utilizare al sodiului, raportul:

$$U_{Na} = \frac{100\,(Cl - Na)}{Cl},$$

iar ca randament în amoniac sau coeficient de utilizare al amoniacului raportul:

$$U_{NH_4} = \frac{100\,(NH_4 - HCO_3)}{NH_4}$$

Pentru explicarea efectelor reacțiilor care au loc în timpul carbonatării soluției amoniacale se recurge la diagrama obținută prin proiecția orizontală a figurii spațiale — a octaedrului — utilizat de P. P. Fedotiev pentru a explica condițiile de solubilitate reciprocă a cuplurilor de săruri $NaCl + NH_4HCO_3$ și $NaHCO_3 + NH_4Cl$ (fig. 1).

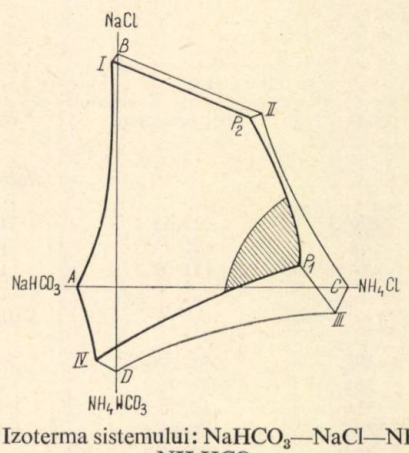


Fig. 1. Izoterma sistemului: $NaHCO_3$—NaCl—NH_4Cl—NH_4HCO_3.

Suprafețele limitate prin liniile diagramei, reprezintă locul geometric al punctelor corespunzătoare soluțiilor cu trei săruri saturate cu o sare, și anume:

Suprafața	Soluția saturată cu
$P_1 - P_2 - I - A - IV$	$NaHCO_3$
$P_1 - P_2 - II - C - III$	NH_4Cl
$P_1 - III - D - IV$	NH_4HCO_3
$P_2 - I - B - II$	NaCl

Deoarece tot Cl^- și Na^+ din soluție provin din NaCl, este de la sine înțeles că diferența (Cl — Na) din relația exprimînd randamentul, este echivalentă sodiului separat sub formă solidă; relația de mai sus exprimă această cantitate în procente din sodiul inițial. Același lucru este valabil și pentru cea de a doua relație care exprimă procentul în radicalul HCO_3 — precipitat. Deoarece $HCO_3^- = NH_4^+$ relația ne dă întotdeauna procentele de amoniu transformat util.

Dacă se examinează din acest punct de vedere soluțiile reprezentate prin punctele P_1 și P_2 cît și soluțiile saturate numai cu două săruri reprezentate prin curbele P_1P_2 și P_1IV (tabela 1 și 2), se constată că curba P_1P_2 caracterizează soluțiile saturate cu $NaHCO_3$ și NH_4Cl. La interpretarea acestei curbe se obțin răspunsuri la următoarele întrebări:

1. Cum trebuie condusă operația ca după separarea $NaHCO_3$ să se obțină o soluție saturată cu NH_4Cl?

2. Ce influență are în acest caz raportul molecular între NaCl și NH_4HCO_3 (sau NH_3) asupra gradului de utilizare a sodiului și a amoniului?

Se observă că soluțiile corespunzînd curbelor P_2P_1 se obțin în cazurile cînd este prezent un exces relativ mare de NaCl respectiv cînd raportul NaCl: NH_3 în soluții se schimbă luînd valori mai mari ca unu, 2,19—1,68—1,31—1,08 ($NH_3 = 1$). Cu cît este mai mare cantitatea de NaCl cu atît utilizarea NH_3 este mai completă (P_2 putînd ajunge 95% la 15°C), cu cît se egalizează mai mult masa substanțelor ce reacționează (cu cît se evidențiază mai mult masa de NH_4HCO_3) cu atît va fi mai completă utilizarea Na și în consecință cu atît mai mult NaCl va fi transformat în $NaHCO_3$ (P_1 putînd ajunge la 78,9% la 15°C în acest caz însă gradul de utilizare a NH_4HCO_3 scade (adică rămîne în soluție mai mult $NaHCO_3$).

Curba $P_1 - IV$ caracterizează soluții saturate cu $NaHCO_3$ și NH_4HCO_3; analiza curbei ne indică:

1. Cum trebuie condusă operația ca după separarea $NaHCO_3$ să se obțină o soluție saturată cu NH_4HCO_3;

2. în ce măsură raportul cantitativ între NaCl și NH_4HCO_3 influențează gradul de utilizare a Na și NH_3.

Aci este cazul să evidențiem faptul că în cazul unor diferențe mari între cantitățile de NaCl și NH_4HCO_3 (la aceeași cantitate de apă) raportul

Tabela 1

Nr. crt.	Greutatea specifică	Greutatea moleculară în 1 000 cm soluție			Greutatea moleculară la 1 000 g apă		
		$NaHCO_3$	NaCl	NH_4Cl	$NaHCO_3$	NaCl	NH_4Cl
		Curba P_1-P_2 *cu* $NaHCO_3$ *și* NH_4Cl *precipitate*					
1	1,151	0,24	2,45	3,62	0,30	3,09	4,56
2	1,128	0,41	1,32	4,28	0,51	1,68	5,45
		Curba P_1-IV *cu* $NaHCO_3$ *și* NH_4HCO_3 *precipitate*					
3	1,112	0,78	0,28	4,47	0,99	0,35	5,65
4	1,108	0,86	0,17	4,18	1,07	0,20	5,21
5	1,106	0,91	0,09	3,99	1,12	0,11	4,92
6	1,101	0,97	0,11	3,33	1,16	0,14	4,00

Tabela 2

Nr. crt.	La 1 000 g H_2O		Echivalenți g la 1 000 g H_2O				U_{Na}, %	U_{NH_4}, %
	NaCl	NH_4HCO_3/NH_3	HCO_3^-	Cl^-	Na^+	NH_4^+		
			Soluții pe curba P_2-P_1					
P_2	479	295/63,4	0,18	8,17	4,62	3,73	43,4	95,1
1	448	360/77,5	0,31	7,65	3,39	4,56	55,7	93,4
2	417	431/92,7	0,51	7,13	2,19	5,45	69,2	90,5
			Scluții pe curba P_1-IV					
P_1	397	496/106,8	0,93	6,79	1,44	6,28	78,8	85,1
3	351	446/96,1	0,99	6,00	1,34	5,65	77,7	82,5
4	316	412/88,6	1,07	5,41	1,27	5,21	76,4	79,5
5	294	380/83,6	1,12	5,03	1,23	4,92	75,5	75,1
6	234	327/70,4	1,30	4,00	1,16	4,14	71,0	68,6

molecular NaCl: NH_3 variază foarte puțin 1,08—1,06—1,04—1,02—0,97 ($NH_3 = 1$). Aceste diferențe influențează în destul de mică măsură, gradul de utilizare a Na, are însă o influență destul de mare asupra gradului de utilizare a NH_3. Pe această curbă se află un punct (intersecția proiecției orizontale a curbei P_1IV cu axa NH_4Cl) corespunzînd unui conținut de 1,14 g/mol $NaHCO_3$ și 4,17 g/mol NH_4Cl la 1 000 g apă în care $U_{Na} = U_{NH_4} = 75\%$ (la o temperatură de 15°C).

Pe curba P_1-IV, începînd din P_1, scad în general atît U_{Na} cît și U_{NH_4}; din punctul în care acești doi coeficienți sînt egali cu 75%, soluțiile pierd orice interes practic. Coeficienții de utilizare de 75% se obțin la dublul schimb între 267 g NaCl și 361 g NH_4HCO_3 (77,7 g NH_3) la 1 000 g apă.

U_{Na} — cantitatea totală de sare transformată în bicarbonat de sodiu exprimată în % — crește treptat începînd din IV pînă în P_1, de la acest maximum din P_1 coeficientul de utilizare scade pe curba P_1P_2. Această scădere se poate urmări mai departe și pe curba P_2I (soluție saturată cu $NaHCO_3$ și NaCl și cu conținut variabil în NH_4Cl).

În ceea ce privește U_{NH_4}, acesta crește în general de la punctul IV (cazul limită zero) pe curbele $IV\ P_1$-P_1P_2 și mai departe pe curba P_2I (cazul limită 100%), curba P_2I de altfel nu mai prezintă interes practic.

Punctul P_1 reprezintă cel mai înalt grad de utilizare a clorurii de sodiu pentru o temperatură dată. Cu toate că U_{Na} poate avea aceeași valoare pe ambele curbe în apropierea lui P_1, U_{NH_3} poate totuși avea valori diferite. Sarea este în industria sodei un material foarte ieftin; un grad de utilizare mai mare sau mai mic nu influențează prea mult asupra costurilor produsului; față de aceasta, amoniacul este un material relativ scump. El este regenerat, însă fiecare regenerare este urmată de unele pierderi din acest material. Este în interesul fabricației să se realizeze o cît mai înaintată și mai completă utilizare a amoniacului în fiecare din operațiuni.

Analizînd situația la două soluții cu aproximativ același U_{Na} unul (2) pe curba $P_2 - P_1$, celălalt (6) pe curba $P_1 - IV$, se observă că în primul caz 90,5% din NH_4HCO_3 a fost utilizat la precipitarea $NaHCO_3$ în cel de al doilea caz, numai 68,6%.

Din punct de vedere al prețului de cost este mai avantajos să se lucreze pe curba $P_1 - P_2$, adică cu un exces mare de sare.

Posibilitatea adăugării unor noi cantități de sare în coloanele de precipitare cu scopul de a se mări randamentul transformării, este cunoscut exploatării. S-a renunțat însă la acest procedeu, deoarece adăugarea unui exces necalculat de sare provoacă precipitarea parțială a clorurii de amoniu; la limită, ne apropiem de punctul P_2.

Dacă ar exista un concurs de împrejurări în care sarea ar fi relativ mai scumpă, iar amoniacul mai ieftin (cazul Japoniei care importă sarea) am fi îndreptățiți să ne ținem mai aproape de curba $P_1 - IV$, adică să căutăm să obținem o soluție finală saturată cu NH_4HCO_3. Din punct de vedere practic nu putem însă vorbi de soluții saturate cu NH_4Cl sau cu NH_4HCO_3 ci numai de soluții „aproape saturate" cu alte cuvinte lucrul trebuie astfel condus, ca limita la care începe separarea NH_4Cl sau a NH_4HCO_3 să nu fie trecută.

În general, pentru atingerea procentului maxim de utilizare a sodiului, trebuie să se lucreze în condițiile corespunzătoare regiunii, pe cît posibil mai apropiate de punctul P, unde în același timp coeficientul de utilizare a amoniului este suficient de mare.

Regiunea cea mai convenabilă va fi curba $P_1 - IV$. De-a lungul acestei curbe pînă în punctul P_1 din soluții se poate separa numai sarea solidă NH_4HCO_3 care mai tîrziu în timpul procesului de calcinare a bicarbonatului de sodiu se descompune fără a impurifica soda.

De-a lungul curbei $P_1 - P_2$ se poate precipita NH_4Cl solid care, la calcinarea bicarbonatului de sodiu reacționează cu acesta producînd clorură de sodiu care impurifică produsul.

★

Pentru examinarea influenței temperaturii asupra compoziției soluțiilor se dă în figura 2, în proiecție orizontală, deplasarea punctelor P_1 și P_2 și a izotermelor $P_1 - P_2$ și $P_1 - IV$ în funcție de variația temperaturii. Poziția punctelor P_1, P_2 pentru 30°C este extrapolată grafic. Comparînd figura 1 cu figura 2, se poate observa că deplasarea punctului P_2 în funcțiune de temperatură este determinată de mișcarea punctului II. Punctul P_1 depinde de schimbarea solubilității sărurilor NH_4Cl și NH_4HCO_3. La o creștere în continuare a temperaturii, pînă la aproximativ 32°C, proiecția orizontală a punctului P_1 se suprapune peste axa NH_4Cl. La această temperatură $HCO_3 = Na$ și $NH_4 = Cl$. Acum, atît în soluție cît și în precipitat se află aceleași săruri $NaHCO_3 - NH_4Cl - NH_4HCO_3$. Această situație are foarte mare importanță practică. De la temperatura de 32°C în sus, sînt posibile numai soluțiile saturate ale perechii de săruri $NaHCO_3$ și NH_4Cl.

Dacă punem alături cifrele obținute direct pentru 0 și 15°C și cele extrapolate grafic pentru 30°C avem pentru soluția 1 (punctul P_1):

	0°C	15°C	30°C
U_{Na}, %	73,6	78,8	83,4
U_{NH_4}, %	88,0	85,1	84,1

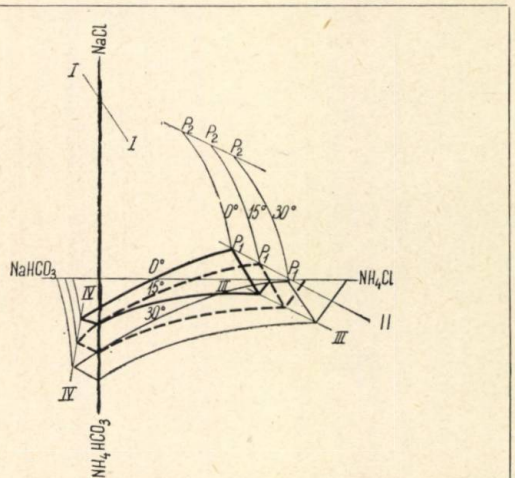


Fig. 2. Influența temperaturii asupra sistemului. $NaHCO_3 - NaCl - NH_4Cl - NH_4HCO_3$.

Se vede că randamentul în bicarbonat de sodiu crește o dată cu creșterea temperaturii, iar utilizarea amoniacului scade. După cum s-a menționat soluția își schimbă compoziția la temperatura de 30°C în așa măsură încît conținutul în clorură de sodiu dispare.

Pentru 32°C avem:

$$U_{Na} = U_{NH_4} = 84\%$$

mai departe U_{Na} scade.

Pentru randamentul în bicarbonat de sodiu există deci o temperatură optimă între 30 și 35°C. Cu alte cuvinte, cel mai mare grad de transformare pentru reacția de fabricare a bicarbonatului de sodiu este 84%. De la temperatura de 32°C încep să existe soluții saturate numai cu $NaHCO_3$ și NH_4Cl. Probabil că există o temperatură optimă și pentru aceste soluții. Aceasta depinde de raportul de solubilitate.

Dacă luăm pentru solubilitatea generală, cifrele pentru solubilitatea fiecărei sări la 45°C se va găsi că $U_{Na} = 81{,}6\%$, ceea ce confirmă temperatura optimă.

Pentru soluțiile 2 (punct P_2) avem:

	0°C	15°C	30°C
U_{Na}, %	34,6	43,4	50,8
U_{NH_4}, %	95,6	95,1	94,1

și pentru aceste soluții (și în general pentru toată curba $P_1 - P_2$) randamentul cu bicarbonat de sodiu crește o dată cu creșterea temperaturii iar gradul de utilizare al amoniacului scade și aci.

Din figurile 1 și 2 se observă că suprafața utilă $P_1 - P_2 - I - IV$ se mărește o dată cu creșterea temperaturii; deplasarea curbelor $P_1 - IV$ și $P_1 - P_2$ favorizează utilizarea mai completă a sării. Aceste concluzii sînt valabile numai atunci cînd atît reacția cît și filtrarea au loc la una și aceeași temperatură.

În practica industrială saramura amoniacală care intră în coloanele de precipitare cu o temperatură de circa 38°C se încălzește, datorită reacțiilor, pînă la circa 62°C, cînd are loc formarea germenilor de cristalizare a bicarbonatului de sodiu. Pe cele două treimi din partea de jos a înălțimii coloanei are loc răcirea soluției și anume: — pînă la circa 45°C, pe seama gazelor ce se introduc la mijlocul coloanei și pînă la circa 30°C prin trecerea prin spațiul intertubular al compartimentelor de răcire.

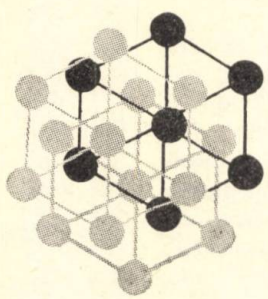
Răcirea la 30°C nu trebuie să urmărească apariția de germeni noi de cristalizare, ceea ce ar duce la apariția unui precipitat nămolos (cristale mici), ci creșterea germenilor-cristale prin îmbrăcarea lor în cantități noi de bicarbonat de sodiu.

Acest din urmă deziderat se obține prin răcirea treptată a soluției, pînă cînd datorită micșorării selective a solubilității bicarbonatului de sodiu față de sistemul ternar de săruri, cristalele cresc. În prima fază de răcire precipită circa 52% din cantitatea totală de bicarbonat de sodiu, iar în a doua fază, 48%. Temperatura continuă să scadă și după ce suspensia de bicarbonat de sodiu părăsește coloana de precipitare.

Teoretic este posibil ca la aceste temperaturi să precipite sub formă de bicarbonat 79,8% din sarea introdusă. Natural că practic, gradul de utilizare al sodiului va fi mai mic, însă 75% este realizabil întotdeauna. Dacă se ține seama și de pierderile de la spălarea bicarbonatului de sodiu pe filtru, putem lua ca randament realizabil 73%.

Bibliografie

1. Fedotieff, P. P. Der Ammoniaksodaprozess vom Standpunkte der Phasenlehre. Zeitschrift für angewandte Chemie **XVII**, nr. 44, 28. oct. 1964.
2. Peteu, I. și Dumitriu, M. Tehnologia sodei și a produselor sodice. Editura de Stat Didactică și Pedagogică, București, 1960.
3. Te-Pan-Hou. Proizvodstvo Sodii. Goshimizdat — Moscova, 1948.
4. Cernov, V. F. Proizvodstvo—Kaliținicovaniiu Sodii. Goshimizdat — Moscova, 1956.
5. Gryeza, E. Technologia Sody Amoniakalney. Pzinskowowe Wydawiekwa Techniczue Warszava, 1953.
6. Zelikin, M. B. etc. Proizvodstvo Kaliținirovaniiu Sodii. Goshimizdat — Moscova, 1959.



V. Cioca

MONTAJ EXPERIMENTAL PENTRU TRATAREA TERMICĂ ÎN PLASMĂ A UNOR OXIZI METALICI FOLOSIȚI ÎN PROCESELE DE CATALIZĂ

Tehnologiile de preparare a catalizatorilor solizi cuprind în desfășurarea lor faze de lucru în care produsele utilizate sînt supuse unor operații speciale de tratament termic.

Condițiile în care are loc acest tratament influențează în mod radical proprietățile fizice ale catalizatorului (structură cristalină, textură etc.) și implicit proprietățile sale catalitice (activitate, selectivitate, durată de funcționare).

Mijloacele folosite azi pentru efectuarea acestor tratamente termice sînt evident legate de sursele clasice de încălzire (cuptoare electrice, cuptoare tunel, flame și altele) care nu depășesc în mod obișnuit 2 000°C și în condiții speciale 3 000°C (flama oxihidrică) [1, 2].

Noile surse de încălzire cu plasmă [3, 4, 5, 13] a căror caracteristică termică depășește cu mult sursele clasice ($T > 6\,000$°C) oferă în prezent în domeniul tehnologiei chimice un cîmp larg de investigație [6, 7, 8, 9].

O serie de considerații fizice privind structura și caracteristicile plasmei, tipurile de reacții gaz — solid ce pot avea loc într-un astfel de mediu, precum și mulțimea de factori ce concură în procesul de reacție, par să arate că, o tehnologie de tratament termic cu plasmă a oxizilor metalici (în scopul obținerii unor catalizatori sau materiale suport) poate oferi unele rezultate noi și interesante în raport cu tehnologia clasică [10, 11, 12].

În acest sens articolul de față își propune să prezinte un montaj experimental pentru tratament termic în jet de plasmă a produselor oxidice folosite în procesele de cataliză.

Montajul realizat în condiții de laborator este destinat a fi folosit în cadrul unor studii mai complexe privind modificările proprietăților fizico-chimice induse prin tratament termic.

DESCRIEREA MONTAJULUI

Montajul care asigură desfășurarea procesului de tratament termic cu plasmă cuprinde în principiu următoarele elemente (fig. 1):

— Sursa de plasmă.
— Microreactorul.
— Camera de tratament.
— Injectorul de pulbere.

1. **Sursa de plasmă** o constituie un generator cu descărcare în arc electric stabilizat cu gaz a cărui construcție și cîteva caracteristici funcționale au fost arătate într-o lucrare anterioară [5]. Completat cu un pupitru de comandă care asigură amorsarea automată și protecția electrică, generatorul permite obținerea unui jet laminar de plasmă de diferite lungimi (max. 300 mm) în funcție de tipul gazului plasmogen, debitul și puterea electrică furnizată (fig. 2 *a*, *b*).

2. **Microreactorul** este incinta în care are loc procesul plasmochimic dintre gaz și solid, solid și vapori. Cuplat mecanic dar izolat electric față de generator această incintă constituie în același timp și electroda de descărcare pentru funcționarea generatorului de plasmă în varianta arc dublu pilot și

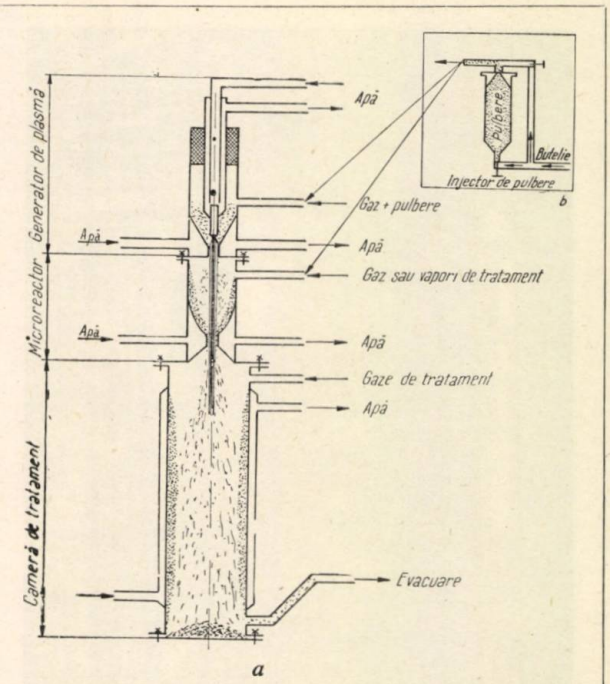


Fig. 1:
a — Schema de principiu a montajului experimental pentru tratarea termică a unor oxizi metalici folosind plasma.
b — Injectorul de pulbere.

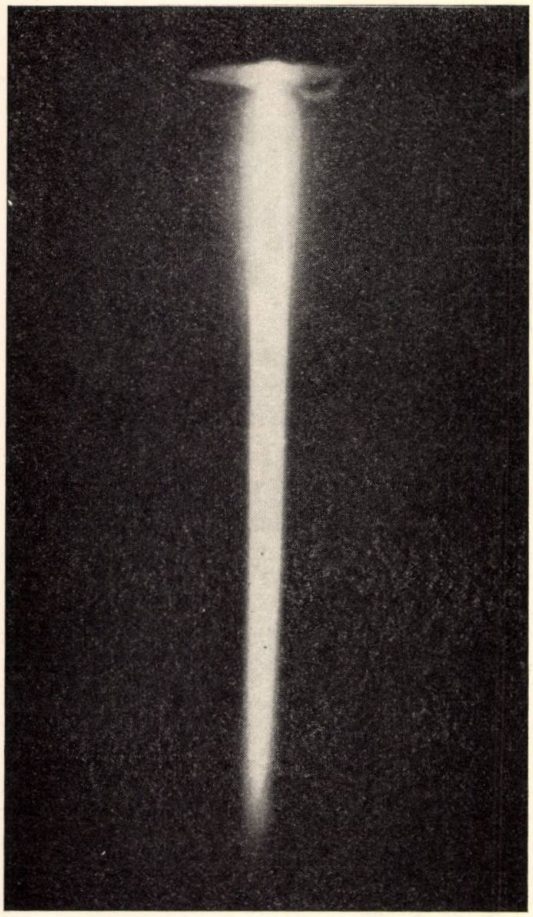


Fig. 2, *a*. Jet de plasmă în regim laminar.

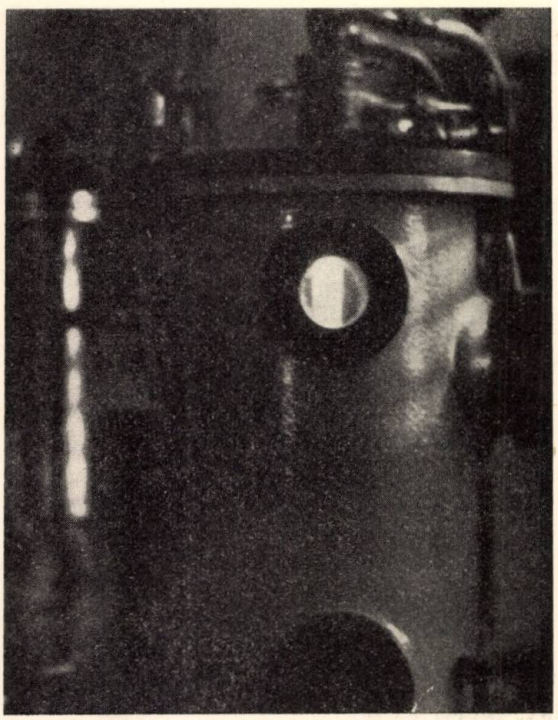


Fig. 2, *b*. Secţiune de montaj.

transferat. Fiind primul element care cuprinde din jet porţiunea cea mai caldă prin microreactor se pierde cea mai mare parte din energia termică. Pentru acest motiv, în construcţia sa, a fost prevăzută o răcire permanentă cu apă, iar ca material s-a folosit cuprul.

3. **Camera de tratament** o constituie un tub lung din metal sau sticlă în interiorul căruia pulberea este supusă procesului de călire (fixarea fazei dorite) în diverse medii. Destinderea gazului la ieşirea din reactor şi viteza mică a acestuia prin cameră, atribuie acestei secţiuni a montajului şi funcţia de colector a pulberii tratate ce se depune parţial pe pereţii reci ai acestuia.

Toate elementele de mai sus sînt prevăzute cu racorduri pentru alimentarea cu apă, gaze sau vapori iar ultima treaptă a camerei cu o conductă de evacuare a gazelor de lucru ce se introduce într-un vas de spălare.

4. **Injectorul de pulbere** (fig. 1, *b*) este elementul care cuprinde rezervorul de pulbere propriu-zis cu legăturile de injecţie al gazului de tratament sau al celui de transport.

Construit să funcţioneze pe principiul patului fluidizat injectorul se înseriază pe circuitul butelie de gaz — generator, cu scopul de a doza pulberea şi viteza de tranziţie prin plasmă.

MODUL DE LUCRU

Montajul realizat cu elementele arătate mai sus permite efectuarea de tratamente termice unor pulberi de oxizi metalici naturali sau preparaţi în laborator. Tehnologia de tratament care se bazează pe procesele elementare care au loc între solid şi particulele constituente ale mediului plasmogen şi ale celui de tratament (ioni, electroni, atomi neutri, atomi şi molecule excitate, ioni complecşi) se desfăşoară astfel:

Pulberea oxidică obţinută pe diverse căi ale cărei caracteristici fizico-chimice se cunosc, se injectează cu ajutorul dispozitivului de injecţie în diverse puncte sau secţiuni din lungul jetului de plasmă împreună cu unul sau mai multe medii de tratament (gaze, vapori).

În funcţie de modul de injectare se pot aplica două variante de tratament:

1) tratament în zona de descărcare (prin cumularea generatorului de plasmă cu reactorul);

2) tratament în jet (generator separat-reactor separat). În ambele variante de lucru pulberea în contact cu mediul plasmogen şi cel de tratament este supusă în lungul jetului de plasmă unor procese de transformare care duc la formarea de produse utile, cu sisteme puternic suprasaturate (suprasaturaţie legată de modificările structurale, de fază, de includere în reţea a unor atomi străini ş.a.) [14, 15].

Conservarea acestor produse (în cazul nostru a fazei cristaline dorite) se face printr-o operaţie de călire (fixare) pe suporţi răciţi. Colectată din diverse secţiuni ale camerei de tratament, pulberea este supusă apoi studiilor structurale prin difracţie de raze X [16, 17] sau neutroni şi unor măsurători privind proprietăţile catalitice (fig. 3).

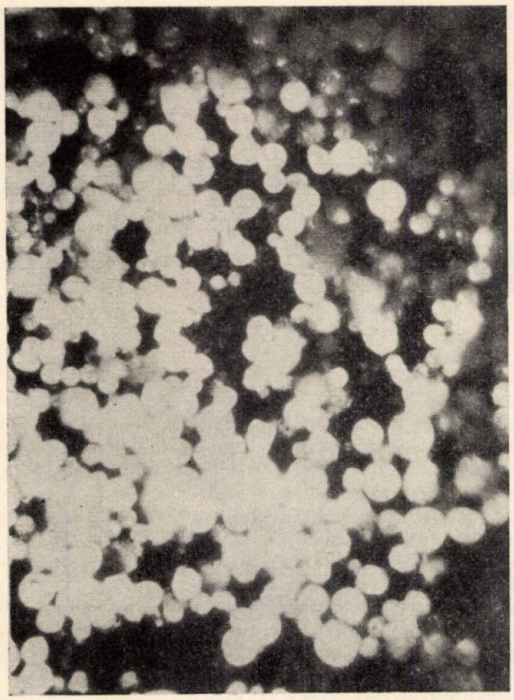


Fig. 3. Microsfere de alumină (Al_2O_3) obținute în plasmă × 120.

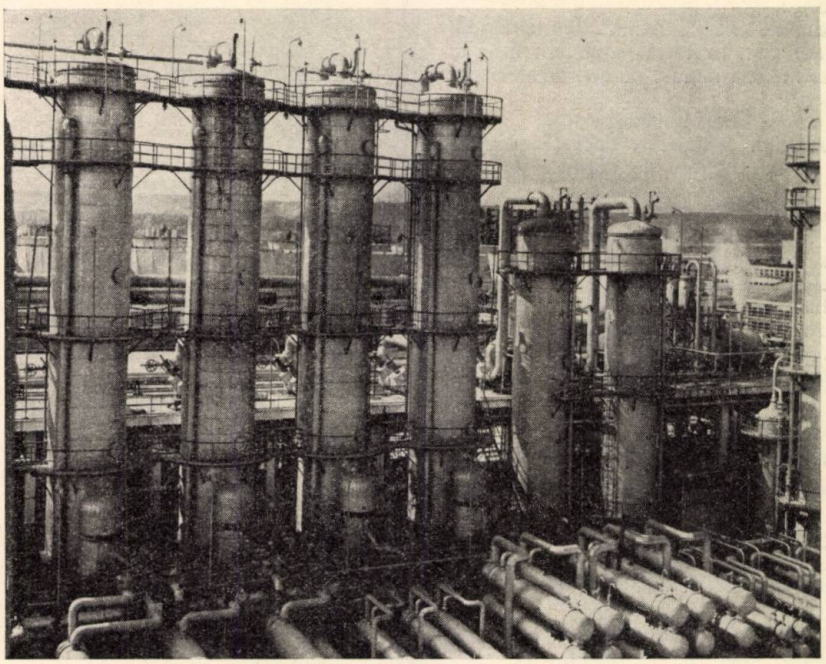
Prin comparație cu proba martor, aceste studii permit să se urmărească modificările structurale și a proprietăților catalitice a oxizilor tratați și să se stabilească condițiile de obținere a unor produse oxidice cu proprietăți îmbunătățite.

Studiile privind modificările induse prin tratament termic vor constitui obiectul unor alte lucrări.

Bibliografie

1. Caillat, R. ș.a. În: Bul. Soc. Chem., ian. 1959, p. 152.
2. Cuer, J. P. ș.a. În: Bul. Soc. Chem., 1961, p. 81, 89, 94.
3. Bădărău, E. și Popescu, I. Gaze ionizate. Descărcări electrice în gaze. Editura tehnică, București 1965.
4. Wendler, F. și Nette, G. E.T.Z.-A. **85**, noiembr. 1964, p. 737.
5. Cioca, V. În: Studii și Cercetări de Fizică, **18**, nr. 9, 1966, p. 1 055.
6. Kondratiev, V. N. ș.a. International Symposium on Properties and Applications of Low-Temperature Plasma, Moscow, 1965.
7. Thring, M. W. International Symposium on Properties and Applications of Low-Temperature Plasma, Moscow, 1965.
8. Golberger, W. M. În: Brit. Chem. Eng. **8**, nr. 9, 1963, p. 610.
9. Collongues, R. Chimie Moderne, aug-sept. 1964.
10. Mass, M. ș.a. Appl. Phys, Letters, **5**, nr. 6, 1964, p. 120.
11. Imoto, T. În: Bul. Chem. Soc. Japan — **38**, nr. 8, 1965, p. 1 405.
12. Uchida, H. În: Bul. Chem. Soc. Japan, **38**, nr. 11, 1965, p. 2 009.
13. Bildstein, H. În: Chem. Ing. Tech. 30 ian. 1966, p. 19.
14. Dolgov, B. D. Cataliza în chimia organică, Editura tehnică, București, 1962.
15. Compbell, I. E. High Temperature Technology, Wiley J. & Sons, New York, 1956.
16. Cioca, V. și Beneș, L. Consfătuirea Națională de Fizică și Tehnica Plasmei, București, 2—4 noiemb. 1967.
17. Stoica, L. În: Revista de Chimie, **18**, nr. 9, 1967, p. 543.

Combinatul chimic—Craiova. Instalațiile fabricii de amoniac.



A. Cutcutache

DIMENSIONAREA OPTIMALĂ A IZOLAȚIILOR TERMICE LA CONDUCTE CU AJUTORUL CALCULATOARELOR ELECTRONICE

Combinatele industriale de mare anvergură prezintă ca specific, printre altele, și faptul că utilizează numeroase rețele de conducte pentru transportul și distribuția unei largi game de fluide.

Rețele de conducte, reprezentînd o pondere mare în cadrul investiției totale a unui combinat, se impune ca studiul și calculele de dimensionare a tuturor elementelor aferente lor să se facă prin metode moderne, care să ducă la soluții optime atît din punct de vedere tehnic cît și economic. În acest sens este necesar să se abordeze și calculul de dimensionare a grosimii izolației termice la conducte.

Posibilitatea de mecanizare a calculelor, ca urmare a utilizării unor calculatoare electronice cu capacități și viteze de lucru mari, deschide noi orizonturi în ceea ce privește rezolvarea matematică a unor probleme de acest tip.

În metoda clasică utilizată la dimensionarea grosimii izolației termice a unei conducte se lua în considerare numai aspectul fizic al problemei. O astfel de soluționare este astăzi necorespunzătoare, metoda de calcul trebuind să fie modificată esențial în sensul introducerii unui element nou, și anume eficiența economică.

Pînă în prezent au fost elaborate numeroase metode care permit obținerea unei soluții optime sau foarte apropiate de valoarea optimă din punctul de vedere al eficienței economice. Cu toate că aceste metode sînt destul de laborioase, nu există o preocupare pentru algoritmarea lor în vederea aplicării pe o mașină electronică de calcul. În cele ce urmează, pornind de la una din cele mai exacte metode de calcul, și anume cea cuprinsă în « Prescripțiile pentru calculul izolațiilor termice E 35—64 », s-a întocmit un algoritm și o schemă logică, cu ajutorul cărora problema poate fi ușor rezolvată pe orice calculator cifric.

În linii mari, calculul optimal de dimensionare a grosimii izolației termice la o conductă, conform algoritmului analizat în continuare, permite obținerea unei soluții care să îndeplinească următoarele condiții:

a) limitarea schimbului de energie termică dintre fluidul din conductă și mediul ambiant, astfel ca parametrii fizici ai fluidului să se păstreze în limitele impuse de consumatori sau de instalațiile producătoare;

b) cheltuielile totale anuale să fie minime;

c) menținerea la suprafața izolației a unei temperaturi care să nu depășească valorile impuse de normele de protecție a muncii.

Așa cum se va constata, abordarea unui astfel de calcul necesită efectuarea unui număr mare de operații matematice laborioase, care, în plus, trebuie repetate de mai multe ori pînă la obținerea rezultatului scontat.

Din acest motiv se recomandă utilizarea unui calculator electronic care, așa cum reiese din literatura de specialitate, permite să se reducă considerabil durata necesară pentru efectuarea calculului, deci și cheltuielile aferente fazei de proiectare.

Algoritmul pentru calculul optimal al izolațiilor termice. Modul de aplicare pe o mașină electronică cifrică de calcul

Algoritmul utilizat pentru determinarea grosimii optime a izolației termice la o conductă depinde de o serie de factori, ca:

— soluția aleasă pentru montarea conductei (în aer liber, canale, încăperi etc.);

— numărul straturilor izolatoare și protectoare;

— regimul de funcționare: staționar sau nestaționar.

În cele ce urmează se va studia un caz particular, caracteristic majorității combinatelor industriale, și anume montarea conductelor pe estacade aeriene, izolația fiind alcătuită dintr-un singur strat, protecția făcîndu-se cu ipsos și tablă zincată, iar regimul de curgere fiind staționar.

Determinarea grosimii izolației se face prin compararea mai multor soluții (grosime de izolație sau material izolant) din punct de vedere economic, alegîndu-se drept criteriu, cheltuielile convenționale specifice.

Aceste cheltuieli, referitoare la un metru liniar de conductă și la o oră de funcționare, reprezintă o sumă a cheltuielilor datorate pierderilor de căldură și amortizării investițiilor aferente izolației și stratului protector [1].

Soluția optimă din punct de vedere economic corespunde acelei grosimi pentru care cheltuielile anuale specifice sînt minime.

Această condiție duce la obținerea unei ecuații transcendente de gradul trei, care permite să se obțină rezultatul optim, pornind de la o soluție inițială prin iterații succesive.

Ecuația de calcul este de tipul:

$$x \ln x + Mx + N = K \sqrt{1 - \frac{N}{x}}, \tag{1}$$

în care necunoscuta x reprezintă raportul dintre diametrul exterior al izolației și diametrul conductei:

$$x = \frac{d_{se}}{d_e}.$$

Rezolvînd ecuația în raport cu x, grosimea δ_s a izolației (m) va fi dată de relația:

$$x = \frac{d_e + 2\delta_s}{d_e}. \tag{2}$$

Utilizînd notațiile din anexa 1 și din figura 1, mărimile K, M și N din ecuația (1) vor avea următoarele expresii matematice:

$$K = \frac{2}{d_e} \sqrt{\frac{A\ (t_f - t_a)}{p_s\ P_s}} \sqrt{k_{pr}} \tag{3}$$

$$M = 2\pi\ \lambda_s R_{fs} + \xi\ 1\ n\ (1 + \frac{\varphi}{x}) \tag{4}$$

$$N = \frac{1}{1 + \frac{\varphi}{x}}\ \xi \tag{5}$$

unde:

p_s este dat de relația:

$$p_s = \frac{1}{T_{vs}} (2 + \frac{i_s}{100} - \frac{r_{rec}\ P_{ms}}{100\ P_s}) \tag{6}$$

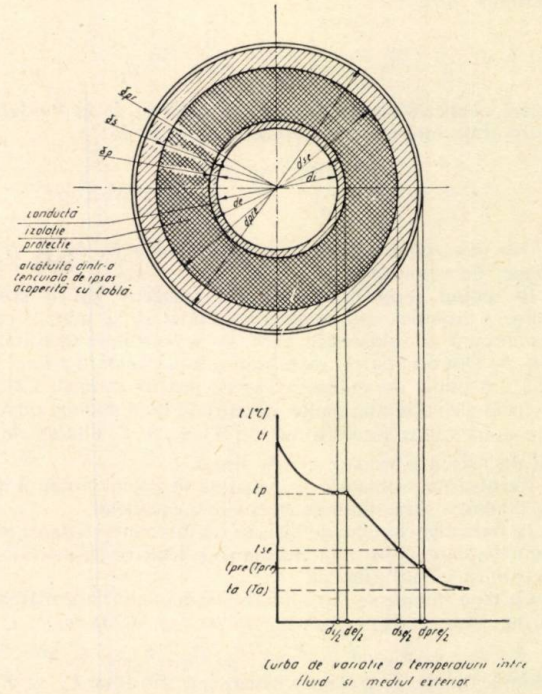
A este o mărime de calcul fără corespondent fizic:

$$A = b \cdot n \cdot \lambda_s \cdot \varepsilon \cdot \omega \cdot 10^{-6} \tag{7}$$

Anexa 1

LISTA DE SIMBOLURI

Nr. crt.	Simbol	Semnificaţii
1.	a	Cota anuală de amortizare şi întreţinere a unei investiţii, %/an
2.	a'	Difuzibilitate termică a fluidului, m²/h
3.	b	Preţul convenţional al căldurii, lei/Gcal
4.	f	Factor subunitar care ţine cont de pierderea de căldură suplimentară prin suporţii conductei
5.	i_s	Procentul reprezentat de cheltuielile de întreţinere a izolaţiei din valoarea iniţială a investiţiei aferente ei, %
6.	i_{pr}	Procentul reprezentat de cheltuielile de întreţinere a stratului protector din valoarea iniţială a investiţiei aferente lui, %
7.	L	Lungimea efectivă a conductei, m
8.	l	Lungimea de conductă cu care se echivalează, din punctul de vedere a pierderilor de căldură, diversele flanşe şi armături montate pe conducte, m
9.	n	Durata anuală de funcţionare a conductei, ore/an
10.	P_s	Costul complet (materiale, manoperă, regie etc.) specific unui strat izolator, lei/m³
11.	P_{pr}	Costul complet (materiale, manoperă, regie etc.) specific pentru stratul protector, lei/m²
12.	P_{mis}	Partea din P_s corespunzătoare numai materialelor, lei/m³
13.	P_{mpr}	Partea din P_{pr} corespunzătoare numai materialelor, lei/m²
14.	$R_{rec\cdot s}$	Valoarea materialului unui strat izolator care se poate recupera la sfîrşitul vieţii izolaţiei respective, exprimată în procente din valoarea materialelor folosite la executarea iniţială a izolaţiei, %
15.	$R_{rec\cdot p}$	Valoarea materialelor unui strat izolator care se poate recupera la sfîrşitul vieţii izolaţiei respective, exprimată în procente din valoarea materialelor folosite pentru stratul protector, %
16.	$T_{\imath s}$	Durata de viaţă a izolaţiei, ani
17.	T_{vpr}	Durata de viaţă a protecţiei, ani
18.	α_i	Coeficientul de trecere a căldurii de la fluidul cald la suprafaţa cu care acesta vine în contact, kcal/m².h.grd
19.	α_e	Coeficientul de trecere a căldurii de la suprafaţa exterioară a stratului protector la aer, kcal/m².h.grd
20.	ε	Coeficient numeric care ţine seamă de sporul de pierderi de căldură datorate regimului nestaţionar
21.	λ_s	Coeficient de conductibilitate termică a izolaţiei, kcal/m².h.grd
22.	λ_p	Coeficient de conductibilitate termică a peretelui conductei, kcal/m².h.grd
23.	w	Viteza de scurgere a fluidului, m/s
24.	δ_{pr}	Grosimea stratului protector, m
25.	δ_p	Grosimea peretelui conductei, m
26.	λ_{pr}	Coeficient de conductibilitate termică a stratului protector, kcal/m.h.grd
27.	t_{sm}	Temperatura medie a stratului izolator, °C



Curba de variaţie a temperaturii între fluid şi mediul exterior

Fig. 1. Curba de variaţie a temperaturii între fluid şi mediul exterior:

tf — temperatura fluidului; *tp* — temperatura peretelui conductei; *tse* — temperatura exterioară a izolaţiei; *tpre* — temperatura exterioară a protecţiei; *ta* — temperatura mediului.

ω este o mărime ce intervine în calculul pierderilor specifice de căldură. Nu are dimensiuni:

$$\omega = f + \frac{l}{L}. \tag{8}$$

k_{pr} este un coeficient care, în cazul conductelor cu strat protector, are expresia:

$$k_{pr} = \frac{x^3 + \Gamma x^3 + \Delta x}{x^3 + \Phi x^2 - \psi x + \Omega}, \tag{9}$$

în care s-au utilizat următoarele notaţii:

$$\Gamma = \varphi\,(2 - \xi) - \xi \qquad \Delta = \varphi^2\,(1 - \xi)$$

$$\Phi = 2\varphi + \sigma - \xi \qquad \psi = \varphi^2 + \varphi\,(2\sigma - \xi) - \xi\sigma$$

$$\sigma = \frac{2\,p_{pr}\,P_{pr}}{p_s\,P_s\,d_e} \qquad \Omega = \varphi^2\sigma - \varphi\sigma\xi$$

$$\varphi = \frac{2\,\delta_{pr}}{d_e} \qquad \xi = \frac{2\lambda_s}{d_e\,\alpha_e}$$

$$\xi = \frac{\lambda_s}{\lambda_{pr}}$$

p_{pr} este o mărime de calcul dată de relaţia:

$$p_{pr} = \frac{1}{T_{vpr}}\left(2 + \frac{i_{pr}}{100} + \frac{r_{rec.\ pr}\,P_{m.\ pr}}{100\ P_{pr}}\right) \tag{10}$$

Coeficientul de trecere a căldurii de la suprafaţa izolaţiei la mediul înconjurător (α_e) se va calcula cu expresia:

$$\alpha_e = \frac{22{,}7}{\sqrt{397 + 0{,}5\cdot(t_{pre} - t_a)}}\sqrt[4]{\frac{t_{pre} - t_a}{d_{se}}} + \frac{1{,}25}{t_{se} - t_e}\left[\left(\frac{T_{pre}}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_a}{100}\right)^4\right] \text{ (kcal/m²·h·grd)} \tag{11}$$

R_{fs}, rezistența termică a fluidului și peretelui conductei, se determină din:

$$R_{fs} = \frac{1}{\pi d_i \alpha_i} + \frac{1}{2\pi\lambda_p} \ln \frac{d_e}{d_i} \qquad (12)$$

în care coeficientul α_i de trecere a căldurii de la fluidul cald la suprafața interioară a conductei este dat de:

$$\alpha_i = 0{,}04 \left(\frac{(3600\,W d_i}{a'}\right)^{0{,}75} \frac{\lambda_i}{d_i} \text{ (kcal/m}^2\text{·h·grd)} \qquad (13)$$

Din cele redate se observă că mărimile K, M și N sînt funcție de valoarea lui x.

În scopul rezolvării problemei, respectiv găsirii grosimii optime a izolației, este necesar ca inițial să se adopte pentru necunoscută o valoare cu care să se calculeze mărimile K, M și N. Din ecuația (1) va rezulta o nouă valoare a lui x, mai bună din punct de vedere economic dar nu optimă. Calculele se repetă ciclic (în mai multe iterații) în mod analog, pînă cînd între două valori succesive ale lui δ_s, α_e și P_s diferențele sînt mai mici decît o valoare $\varepsilon > 0$ aleasă.

Rezolvarea problemei pe o mașină de calcul cifrică a impus o ordonare a succesiunii de efectuare a calculelor.

Pe baza algoritmului de mai sus s-a întocmit o schemă logică, originală, care să permită efectuarea calculelor pe orice mașină electronică cifrică (fig. 2).

Ca date inițiale se introduc în mașină valorile următoarelor mărimi (anexa 1): t_f, a', λ_i, d_e, d_i, f, l, L, ω, n, b, i_s, T_{vs}, i_{pr}, δ_{pr}, $r_{rec\cdot pr}$, λ_{pr}, P_{pr}, P_{mpr}, λ_p, P_{vpr}, $r_{rec\cdot s}$ și sub formă tabelară, funcție de grosimea izolației, se introduc P_s și P_{ms}.

Alegînd valori aproximative pentru mărimile δ_s, t_{se}, t_{sm}, λ_s, se calculează succesiv: α_e, A, p_s, k, α_i, R_{fs}, M, N și δ_s cu ajutorul operatorilor nr. 1—10, exclusiv operatorul logic nr. 2 al cărui rol se va explica ulterior.

Valoarea obținută pentru δ_s din motive constructive se rotunjește la un multiplu de 5, utilizîndu-se un grup de trei operatori 11, 12 și 13.

Operatorul logic 11 verifică dacă cifra de rang minor δ_s'' dinainte de virgulă a numărului δ_s este mai mică decît 5. Dacă relația este îndeplinită prin operația:

$$\delta_s - \delta_s''$$

și neglijarea zecimalelor, operatorul 13 rotunjește valoarea lui δ_s la un multiplu de 10.

În caz contrar (adică $\delta_s > 5$) aceeași rotunjire se realizează prin operatorul 12, care calculează:

$$\delta_s - \delta_s'' + 10,$$

neglijînd de asemenea zecimalele.

Cu noua valoare a lui δ_s se calculează d_{se} și d_{pr}. Pentru reducerea numărului de celule ocupate în memoria mașinii, valoarea lui d_{se} nou găsită se înregistrează în celula care conține aceeași mărime utilizată în calculele anterioare. Aceste operații sînt îndeplinite de operatorii 14, 15 și 16.

În scopul verificării condiției de optim a soluției găsite este necesar să se determine λ_s.

$$\lambda_s = A + B\frac{t_{si} + t_{se}}{2} = A + B\,t_{sm} \qquad (14)$$

în care:

A și B sînt doi coeficienți care depind de materialul stratului izolator;

t_{si} și t_{se} — temperaturile feței interioare și, respectiv, exterioare al stratului izolator.

Calculul lui t_{si} și t_{se} presupune determinarea pierderii orare specifice de căldură cu relația:

$$q = \frac{t_f - t_a}{R_{fs} + \frac{1}{2\pi\lambda_s} \ln x + \frac{1}{2\pi\lambda_{pr}} \ln \frac{d_{pre}}{d_{se}} + \frac{1}{\pi d_{pr}\alpha_e}} \text{ kcal/m.h} \qquad (15)$$

unde d_{pre} este diametrul exterior a stratului protector (m).

În relație se utilizează pentru toate mărimile valorile folosite sau calculate anterior.

Cunoscînd q se calculează:

$$t_{se} = t_a + q\left(\frac{1}{\pi d_{pr}\alpha_e} + \frac{1}{2\pi\lambda_{pr}} \ln \frac{d_{pre}}{d_{se}}\right) \qquad (16)$$

și:

$$t_{sm} = \frac{t_{se} + t_f - q\,R_{fs}}{2} \qquad (17)$$

Grupul de operatori notați începînd cu 17 pînă la 22 permit calculul mărimilor λ_s, q, t_{se} și t_{sm} asigurînd de fiecare dată introducerea rezultatelor în celulele de memorie folosite pentru aceleași mărimi în calculele anterioare (excepție face λ_s a cărei nouă valoare λ_s' este introdusă într-o altă celulă a memoriei).

Funcție de grosimea găsită pentru izolația termică, mașina va alege din memorie valorile corespunzătoare lui P_s și P_{sm} notate pe schemă cu P_s' și P_{sm}'. Un operator logic 25 verifică dacă diferența între valoarea inițială a lui P_s și P_s' este mai mică decît eroarea $\varepsilon > 0$ impusă (pe schemă s-a indicat pentru ε valoarea de 10%). Operatorul 25 comandă continuarea calculelor în cazul îndeplinirii condiției sau reluării calculelor începînd cu operatorul 1 dacă condiția nu este îndeplinită.

În ambele ipoteze valorile P_s' și P_{sm}' se introduc de operatorii 28 și 27 în celulele de memorie care conțineau mărimile P_s și P_{sm}.

Dacă condiția verificată de operatorul 25 este îndeplinită se verifică în continuare ca diferența între λ_s' și λ_s să fie mai mică ca ε. Vor exista două cazuri:

a) $|\lambda_s' - \lambda_s| > \varepsilon$, calculele se refac începînd cu operatorul 1;

b) $|\lambda_s' - \lambda_s| \leqslant \varepsilon$, calculele se continuă de către operatorul 29 care comandă introducerea unei unități într-o celulă i a memoriei.

După introducerea lui λ_s' în celula ce conține λ_s de către operatorul 30, se recalculează α_e. Operatorul logic 2 care urmează verifică ca în celula i să fie înscrisă o unitate.

Acest operator împreună cu cel avînd numărul 29 permite refacerea ciclică a calculelor în ordinea expusă, atunci cînd condițiile:

$$|P_s' - P_s| \leqslant \varepsilon \qquad (18) \qquad \text{și} \qquad |\lambda_s' - \lambda_s| \leqslant \varepsilon \qquad (19)$$

nu sînt îndeplinite și executarea operatorului logic 31 în caz contrar.

Prin operatorul 31 se verifică dacă între valoarea α_e' nou găsită și valoarea inițială α_e este relația:

$$|\alpha_e' - \alpha_e| \leqslant \varepsilon \qquad (20)$$

Acest operator asigură refacerea calculelor pînă cînd condiția (20) va fi satisfăcută, ceea ce dat fiind îndeplinirea și a relațiilor (18), (19) indică faptul că noua grosime a izolației δ_s' este cea optimă.

Cunoscînd grosimea optimă a izolației, algoritmul prevede verificarea unei condiții impuse de protecția muncii, și anume ca temperatura la suprafața stratului protector să fie sub 60°C.

În acest sens se calculează această temperatură:

$$t_{pre} = t_s + q\,\frac{1}{\pi d_{pre}\alpha_e}, \qquad (21)$$

(în schema bloc se utilizează operatorul 33).

Operația logică:

$$t_{pre} \leqslant 60°\text{C} \qquad (22)$$

este verificată de operatorul 34. Acesta va da una din următoarele decizii:

1) imprimarea rezultatelor (operator 39) și oprirea mașinii;

2) recalcularea grosimii izolației în ipoteza nesatisfacerii inegalității (22).

Calculul noii grosimi a izolației, respectiv calculul lui x, se face utilizînd formula iterativă:

$$x \ln x = 2\pi\lambda_s \left[\frac{t_f - t_{pre}}{t_{pre} - t_a} \cdot \frac{1}{\pi d_{pe}\alpha_e\left(1 + \frac{2\delta_{pr}}{d_e \cdot x}\right)} - \right.$$

$$\left. - x\left(\frac{1}{\pi d_i \alpha_i} + \frac{1}{2\pi\lambda_p} \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{2\pi\lambda_{pr}} \ln \frac{2\delta_{pr}}{d_e x}\right)\right]. \qquad (23)$$

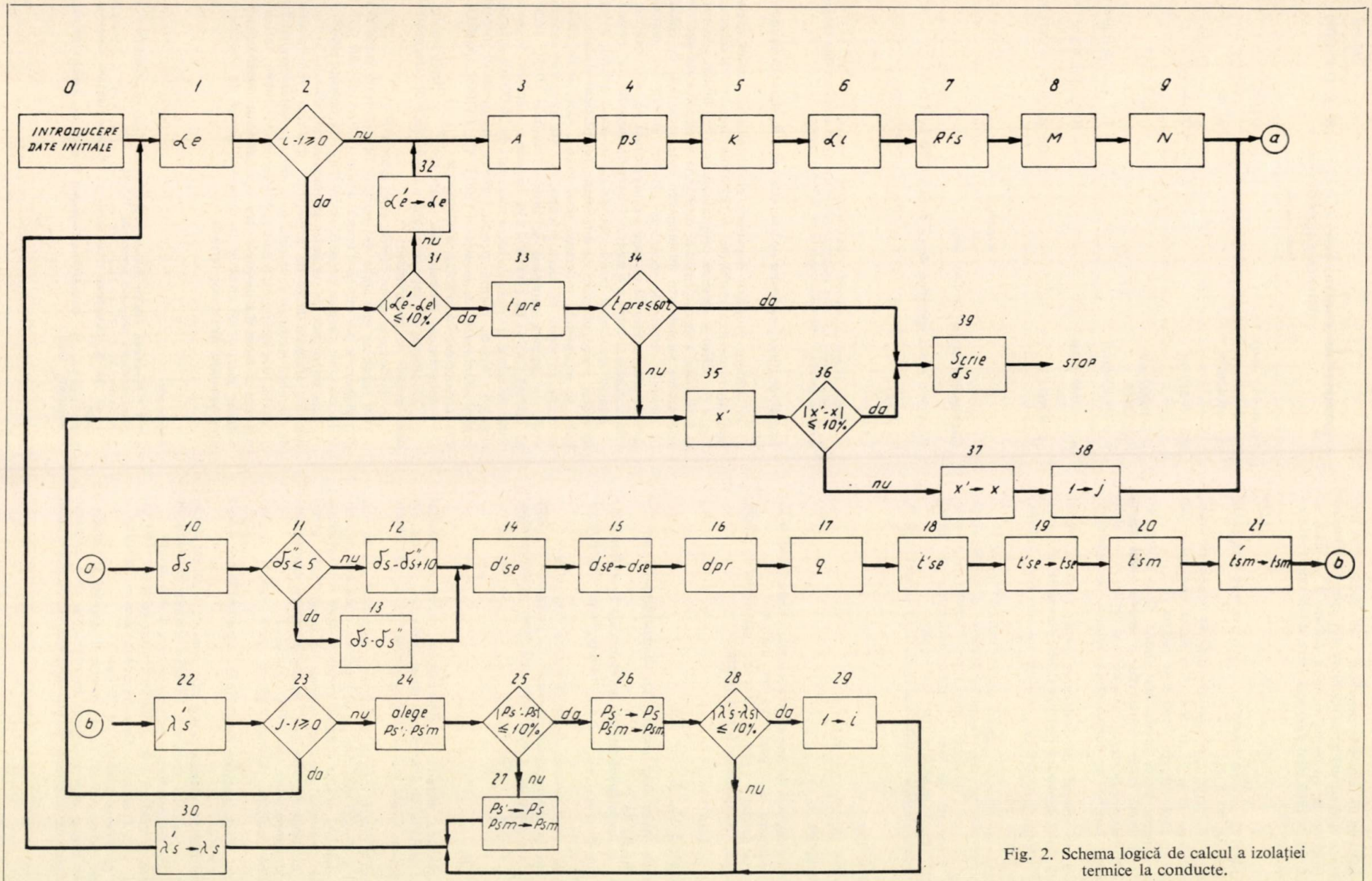


Fig. 2. Schema logică de calcul a izolației termice la conducte.

Pentru calculul lui $x \ln x$ în membrul 2 al relației (23) inițial se va lua x egal cu valoarea rezultată din calculul tehnico-economic anterior. Se va obține o nouă valoare x' cu care se recalculează $x \ln x$ pînă cînd diferența între două valori consecutive este $\leqslant \varepsilon$ sau

$$|x' - x| \leqslant \varepsilon \qquad (24)$$

Acest calcul în schema logică se va efectua prin grupul de operatori 35, 36, 37 și 38.

Se observă că relația (24) este analizată de operatorul logic 36, iar operatorii 38 și 23 permit reutilizarea unei părți din program în diversele iterații impuse de relația (23).

Analiza schemei logice indică necesitatea de a utiliza un program avînd două cicluri principale, și anume unul determinat de calculul propriu-zis al izolației și al doilea de recalcularea acesteia funcție de temperatura impusă la suprafața exterioară.

În afară de această particularitate programul va trebui să cuprindă două subrutine pentru calculul funcțiilor $Z = \ln y$ și $Z = \sqrt{y}$. Pentru simplificare, acestea nu au fost indicate în schema logică.

Subrutina utilizată în scopul aflării valorii lui $Z = \sqrt{y}$ poate fi construită pe baza formulei iterative a lui Newton:

Funcția $Z = \ln y$ se poate calcula prin dezvoltare în serie.

Pentru problema de față s-a scris programul în limbaj FORTRAN, fiind necesare 164 instrucțiuni.

Introducerea datelor inițiale s-a făcut prin instrucțiuni de tip:

READ n, List

FORMAT (S_1, S_2, ... S_n)

DIMENSION V_1, V_2,... V_n.

Funcție de ordinul de mărime a acestora, utilizîndu-se sistemele de exprimare în virgulă fixă sau mobilă.

Extragerea datelor s-a prevăzut a se face sub formă de tabelă, cu imprimator, folosindu-se instrucțiunile:

PRINT n, List

și FORMAT (S_1, S_2, ... S_n).

Operatorii logici s-au realizat cu instrucțiuni de tip

IF (a) n_1, n_2, n_3.

Pentru a se apela la subrutinele necesare calculului funcțiilor $Z = \sqrt{y}$ sau $Z = \ln y$ s-a utilizat instrucțiunea FORMAT

GO TO n,

precedată de o instrucțiune de inițializare a valorii lui y.

Revenirea la desfășurarea normală a programului după calculul valorii funcției a fost asigurată prin instrucțiunea:

GO TO (n_1, n_2, ... n_m), i.

CONCLUZII

Prin aplicarea metodei și algoritmului expus au rezultat grosimi de izolație în genere mai mari decît cele deduse din calculele uzuale bazate numai pe fenomenul fizic al schimbului de căldură.

Diferențele dintre valorile obținute pe cele două căi au fost de ordinul a 10—50 mm, funcție de mărimea conductei, temperatura fluidului și costul energiei termice. Spre exemplificare s-a calculat grosimea izolației termice la o conductă avînd diametrul nominal de 400 mm, utilizată pentru transportul aburului cu temperatura de 200°C (anexa 2).

Grosimea izolației termice găsită prin calcul a fost de 110 mm.

Pierderea orară specifică de căldură corespunzătoare a fost de 250 kcal/m.h.

Aplicînd metoda clasică (adică fără considerațiile de optim economic) s-a calculat grosimea izolației termice pornind de la căderea de temperatură admisă egală cu 0,004 grd/m.

Pierderea de căldură a fluidului pentru un debit de 140 t/h a fost de 360 kcal/m.h. Corespunzător acestei pierderi a rezultat o grosime a izolației de 70 mm.

Din cele redate rezultă că un principal avantaj al aplicării metodei de calcul expuse constă în obținerea unei eficiențe economice maxime (cheltuieli anuale minime), în afară de efectul fizic al menținerii căderilor de temperatură a fluidului în anumite limite.

În ipoteza utilizării mașinilor electronice de calcul, greutatea în rezolvarea problemei o constituie întocmirea schemei logice de calcul și scrierea programului într-un limbaj adecvat. O dată avînd aceste elemente, problema se rezolvă de cîte ori este nevoie numai prin introducerea datelor inițiale de calcul în anumite celule ale memoriei mașinii. Bineînțeles, pentru aceasta este necesar să se imprime programul pe benzi sau cartele perforate, pentru a fi păstrat și ușor de introdus în mașină.

Pentru rezolvarea problemei tratate în acest articol, avînd în vedere numărul mare de informații, instrucțiuni și date inițiale, se recomandă utilizarea unei mașini electronice cifrice moderne cu viteze de lucru și capacități ale memoriei interne mari. În această categorie se înscriu mașinile IBM 1620; SETI-PALLAS și ELLIOTT 4 130, care au o memorie de peste 5 000 de celule și viteze de lucru mai mari de 30 000 de operații simple/s. Aceste mașini permit scrierea programului într-un limbaj alfanumeric, de exemplu FORTRAN, COBOL, ALGOL etc., ceea ce are ca avantaje următoarele:

— micșorarea timpului de introducere a programului;

— eliminarea aproape completă a posibilității de strecurare a unor greșeli de programare;

— verificare și citire rapidă a programului.

Cu rezultate mai slabe din punctul de vedere al rapidității de rezolvare se pot utiliza și mașini de tip CIFA 102 sau CIFA 102 economist, care au viteze de ordinul a 50 de operații simple/s.

Este important de subliniat că micșorarea timpului și cheltuielilor aferente fazei de proiectare, scutirea proiectantului de o muncă rutinieră de durată și, în sfîrșit, crearea posibilității de studiu mai amănunțit a unei probleme în mai multe variante sînt numai cîteva din motivele care recomandă utilizarea calculatoarelor electronice chiar și în domeniul destul de restrîns al dimensionării izolațiilor termice.

Anexa 2

EXEMPLU DE CALCUL TEHNICO-ECONOMIC A IZOLAȚIEI TERMICE LA O CONDUCTĂ

Date inițiale

Fluidul = abur	$t_a = -15$°C
$d_e = 0{,}426$ m	$L = 300$ m
$d_i = 0{,}412$ m	$P_{pr} = 74$ lei/m²
$p = 0{,}007$ m	$P_{mpr} = 42$ lei/m²
$b = 50$ lei/Gcal	$\lambda p_r = 0{,}3$ kcal/m.h.grd
$n = 8\,000$ h/an	$\lambda p = 50$ kcal/m.h.grd
$t_f = 200$°C	Debit de abur = 140 t/h

Rezultate

Grosimea izolației = 110 mm
Pierderea orară specifică de căldură = 250 kcal/m.h.

Observații:

Material pentru izolație: vată de sticlă în saltele.

Stratul protector este realizat dintr-o tencuială de ipsos avînd 10 mm grosime acoperită cu tablă zincată de 0,5 mm grosime.

Bibliografie

1. * * * Prescripții pentru calculul izolațiilor termice ale instalațiilor E 35-64, Colecția inspecției energetice, E.S.I.P., 1964.
2. Matov, V. I., Nicolaev, O. A., Fetison, A. V. și Jdanovici, M. S. Calculator cifric universal, Editura tehnică, București 1965.
3. Pélegrin, M. Calculatoare analogice și numerice, Editura tehnică, București, 1965.

A. S. Banciu

DESPRE CERCETAREA ÎN CHIMIE

„Cercetarea chimică trebuie să fie principalul factor motor în diversificarea și înnoirea continuă a producției chimice"

N. CEAUȘESCU

1. Aspecte generale

Marele chimist italian G. Fauser a arătat că nu există domeniu în care strînsa colaborare dintre știință și tehnică să fi dat rezultate atît de fecunde și minunate ca în industria chimică. Și într-adevăr așa este.

Iată de ce astăzi, cînd problemele cercetării științifice se dezbat cu multă intensitate la radio, la televiziune, în presa cotidiană, în periodicele din provincie și, din păcate, prea puțin în revistele de specialitate, încercăm să prindem unele aspecte mai importante din activitatea de cercetare în chimie.

În nici un domeniu de cercetare nu sînt rezultate atît de spectaculoase și frecvente ca în chimie: la 5 minute se descoperă un nou compus chimic. Numărul de substanțe chimice cunoscute este în prezent de peste 2,5 mil., din care aproape 2 mil. produse organice [2].

Se apreciază că în anul 1975 aproximativ 40% din cifra de afaceri a industriei chimice va fi dată — pe plan mondial — de produse care în prezent nici nu sînt descoperite [3].

Pentru a arăta ritmul rapid de creștere și dotare a sectorului chimiei din țara noastră, acad. C. D. Nenițescu arată că în anul 1970, 40% din valoarea producției chimice se va realiza în întreprinderi noi [4].

Cercetarea chimică, prin numeroasele ei valențe întinse spre alte științe, și industria chimică modernă — creată din rezultatele cercetării chimice — au devenit, prin varietatea de produse și numeroasele lor întrebuințări în toate domeniile, factori puternici de stimulare a activității întregii producții economice.

Într-adevăr, chimizarea este una din orientările principale ale progresului tehnic contemporan, iar industria chimică prin dinamica sa vie antrenează dezvoltarea tuturor celorlalte ramuri industriale. Chimizarea lărgește necontenit producția industrială și își extinde continuu baza de materii prime.

Utilizarea materialelor sintetice în producția bunurilor de larg consum constituie unul dintre factorii importanți ai progresului contemporan și chiar ai creșterii considerabile a productivității muncii în acest domeniu.

Cercetarea chimică însă are drept scop și studierea schimbărilor care trebuie să fie făcute în industrie, deoarece activitatea de bază a chimistului nu se mai reduce la observarea transformărilor din natură, ci a acelora pe care le poate realiza în laborator și asupra felului cum ele pot influența schimbarea lumii materiale în conformitate cu necesitățile omului.

Chimistul nu se mai mulțumește — de exemplu — să izoleze medicamentele din produse naturale, el caută — ajutat de medici și biologi — să deslușească cît mai precis acțiunea acestora asupra organismului omenesc, să le determine structura spre a le obține apoi și prin sinteză, iar în final să le îmbunătățească acțiunea prin modificarea structurii moleculelor.

Industria chimică, prin facultatea ei de a se înnoi mereu, a dovedit o tinerețe deosebită. Ea s-a adaptat cu o ușurință deosebită la situații cu totul noi, a devenit indispensabilă în cele mai variate domenii ale științei și tehnicii și a adus un aport substanțial în domeniile cele mai deficitare ale producției economice: alimentație, îmbrăcăminte, încălțăminte.

Pentru aceasta au fost studiate și descoperite pe lîngă produse noi și o serie de procedee noi și s-a realizat — în ultimele două decenii — o extindere de proporții nebănuite atît a bazei de materii prime, cît și a noilor tehnologii ce se aplică în industria chimică. De la gudroane și gaze de sinteză rezultate din cărbuni și de la obținerea unor produse chimice prin piroliza lemnului s-a trecut, în special în ultimile două decenii, spre produse petroliere și gaze naturale, apărînd noua ramură a industriei chimice: petrochimia. Cauciucurile sintetice și materialele plastice, fibrele sintetice și detergenții, amoniacul — baza îngrășămintelor cu azot — și hidrocarburile aromatice, cerute de industria medicamentelor, toate se obțin astăzi într-o proporție dominantă din produse petroliere.

Petrochimia este și acum domeniul în care cercetarea atrage capitaluri importante, atît din partea concernelor petroliere, cît și a celor chimice, iar realizările de laborator care trec rapid în faza industrială imprimă un ritm extrem de viu acestui nou sector și putem spune că și acum această nouă ramură este în plină efervescență.

Cercetările individuale au trecut, de mult, la sistemul de cercetări colective. Acum de la colective mici se trece rapid la colective mari, de 10—30 de oameni, în care sînt nu numai cercetători din ramurile înguste ale specialității, ci și din disciplinele vecine și documentariști.

2. De la laborator la industrie

Și în chimie, ca în toate celelalte domenii ale științei, cercetarea se consideră — pentru simplificare — de trei feluri: fundamentală, aplicativă și de dezvoltare.

Cercetarea fundamentală urmărește îmbogățirea cunoștințelor științifice, fără să aibă în vedere un obiectiv practic precis, în timp ce cercetarea aplicativă — după cum arată și numele — este dirijată spre un scop practic bine definit și este de multe ori legată de îmbunătățirea unui produs nou sau a unui procedeu nou și de aplicarea lor în industrie.

În cercetarea de dezvoltare — care se face de obicei în marile uzine — se caută să se elaboreze un proces de fabricație nou sau să se perfecționeze substanțial un proces tehnologic cunoscut. De asemenea, cercetarea de dezvoltare are drept scop — după specificul fiecărei uzine — și valorificarea cît mai judicioasă a materiilor prime, a subproduselor și a deșeurilor, toate acestea în vederea obținerii unei eficiențe economice sporite.

Cercetarea fundamentală din domeniul chimiei progresează într-un ritm deosebit de viu. Procedeele de cercetarea de laborator aplicate în prezent diferă substanțial de cele folosite în trecut. Succesele spectroscopiei moderne care au revoluționat metodele de determinare a structurii moleculare atît în chimia organică, cît și în chimia anorganică, cristalografia cu raze X, au deschis calea pentru determinarea poziției relative a atomului în spațiu, chiar în combinații macromoleculare.

În general, transpunerea unui nou procedeu chimic din faza de laborator în cea industrială prezintă greutăți deosebite care se reflectă atît în timpul afectat pentru aceasta, cît și în cheltuielile necesare.

Din marele număr de procedee cu importanță deosebită în industrie se vor da numai cîteva exemple care oferă totuși o imagine destul de concretă asupra acestei probleme importante și în special asupra strînsei și complexei legături dintre cercetarea fundamentală, cea aplicativă și producția industrială.

De exemplu, cercetările efectuate de Langmuir asupra peliculelor superficial active au fost cercetări fundamentale, în schimb lucrările care au urmat în vederea fabricării detergenților sintetici sînt cercetări aplicative care au valorificat practic cercetările teoretice ale lui Langmuir.

Începînd din anul 1904 Kiping a studiat compușii organici ai siliciului, dar fabricația industrială a rășinilor siliconice s-a dezvoltat după mai mult de patru decenii.

Din anul 1904, cînd Haber a realizat în laborator sinteza amoniacului (70 g/h), au trecut 10 ani pînă ce Bosch a putut transpune acest procedeu în fabricația industrială, la uzinele Oppau (25 t/zi). Azi instalațiile de amoniac sintetic au ajuns la o capacitate de 1 000 t/zi.

Între benzina sintetică realizată în laborator de Bergius și cea produsă în instalații industriale a fost nevoie de 10 ani de muncă.

După cercetările lui H. Staudingen asupra macromoleculelor, începute în anul 1922, savantul W. H. Carothers, de la concernul Du Pont, abordează, începînd din anul 1928, problema fibrelor sintetice de tip poliamidic și, într-adevăr, trei ani mai tîrziu (1931) își înregistrează primul brevet pentru nailonul preparat în laborator. Au fost necesare apoi eforturi deosebite, pînă în anul 1938, cînd Du Pont a construit prima instalație industrială și un an mai tîrziu fibrele sintetice poliamidice obținute prin reacția dintre acidul adipic cu hexametilendiamină au apărut pe piață la dispoziția consumatorilor. Deci au fost necesari 11 ani de muncă și 10 mil. dolari au fost cheltuiți pentru cercetare. În prezent fibrele nailon reprezintă o producție de peste 1 mil.t/an, deci aproape jumătate din totalul fibrelor sintetice realizate pe plan mondial, iar ca valoare peste 2 mil. dolari, fapt ce a adus concernului Du Pont — pentru brevet — venituri fabuloase [5].

Tot în anul 1938, în care în S.U.A. s-a construit prima fabrică de fibre poliamidice de tip nailon, în Germania E. Schlack, din concernul I. G. Farbenindustrie, a înscris patentul pentru celelalte importante fibre sintetice poliamidice, cele de tip caprolactamic, numite perlon (echivalentul de la noi este relonul), la a căror producție industrială nu s-a trecut însă, decît după terminarea războiului, în anul 1950, deci după un timp de 12 ani.

Etilena a fost polimerizată în anul 1931 în laboratoarele concernului englez Imperial Chemical Industrie, la peste 1500 at, dar fabricația industrială a început în cadrul aceluiași concern abia în anul 1939, deci după 8 ani.

Utilizarea de către prof. K. Ziegler a catalizatorilor organo-metalici în 1953 a dus la polimerizarea stereospecifică deschizînd orizonturi noi în domeniul materialelor plastice și a permis concernului vest-german Hülls să lanseze pe piață polietilena de presiune joasă sub numele de Vestolen.

Au fost și cazuri cînd trecerea de la faza laborator la fabricația industrială s-a făcut într-un timp foarte scurt. Astfel, fibrele poliesterice descoperite de I. R. Whinfield și D. T. Dickson în 1941 au fost lansate pe piață de concernul englez I.C.I. în anul 1945, deci în numai patru ani, sub numele de terilenă.

Pentru realizarea pielii sintetice cercetările de laborator au fost începute la concernul Du Pont încă din anul 1951, dar abia după 13 ani (în 1964), pe baza rezultatelor bune obținute, s-a construit prima uzină la Old Hickory (în Texas). Acest nou și important produs sintetic pentru care s-au cheltuit 27 mil. dolari, plus 5 mil. pentru reclamă, are o rezistență de 3—4 ori mai mare decît pielea naturală. Denumirea comercială a acestui material este corfan. Costul este în prezent cu circa 25% mai scump decît al pielii naturale, dar în anul 1983 va fi cu 30% mai ieftin [6].

Societatea americană Goodyear a trecut de la faza de laborator direct la fabricarea industrială a cauciucului poliizoprenic, fără a mai folosi etapa pilot. Această instalație, cu o capacitate de 35 000 t/an,

construită în Texas, la Beaumont, în 1961, s-a putut realiza datorită încrederii pe care cercetătorii au avut-o în propriile lor rezultate şi pe care conducerea societăţii a avut-o în calitatea cercetătorilor săi.

În Italia, legătura marilor concerne cu oamenii de ştiinţă este, de asemenea, foarte puternică. G. Natta, a fost angajat de concernul Montecatini şi a realizat polipropilena, unul dintre produsele cele mai solicitate ale concernului menţionat.

Statele Unite ale Americii au achiziţionat multe descoperiri europene pe care le-a transpus imediat în instalaţii industriale de mare capacitate: polietilena de presiune înaltă de la englezi, fibra poliacrilonitrilică de la germani, oxidul de etilenă de la francezi etc.

Pentru ca rezultatele cercetării ştiinţifice să poată pătrunde cît mai repede în producţia industrială, cercetătorul care a făcut descoperirea, fiind cel mai interesant, îşi urmăreşte pe tot traseul trecerea problemei sale de la faza laborator, pînă în fabrică. Descoperitorul este deci „motorul" propriei sale descoperiri.

Dar nu este vorba numai de a produce în industrie ce s-a descoperit în laborator, ci şi de a se cerceta în laborator ce dorim să se producă în uzine.

3. Cadre şi cheltuieli de cercetare

În cercetare, mai mult decît în producţie, rolul hotărîtor îl au cadrele.

În S.U.A., numărul total de angajaţi din industria chimică este de aproximativ 900 000, din care 100 000 chimişti cu studii superioare faţă de totalul de 125 000 chimişti. Deci, 25 000 chimişti şi ingineri chimişti activează în alte sectoare decît ale industriei chimice [2].

În Marea Britanie, din 300 000 cadre cu studii superioare 40 000 sînt chimişti (14%), iar creşterea anuală a numărului de chimişti de 1 700/an (4,2%) este considerată cu totul insuficientă, întrucît numai pentru menţinerea ponderii actuale a chimiei faţă de alte ramuri industriale este nevoie de o creştere de 6—8%/an [7].

Situaţia din R. F. a Germaniei arată 16 000 chimişti cu studii superioare, din care 10 000 (60%) sînt angajaţi în industria chimică, restul de 6 000 fac parte din cadrele din învăţămîntul superior şi institutele de cercetări din afara industriei.

Eforturile pentru cercetare în diferite ţări se reflectă în cheltuielile importante care se fac în acest domeniu pentru toate ramurile ştiinţei.

Astfel, calculîndu-se aceste cheltuieli pe cap de locuitor, ele se prezintă astfel — după cifrele anului 1964—110,5 dolari în S.U.A., 39,8 dolari în Anglia, 27,1 dolari în Franţa şi 24,6 dolari în R.F. a Germaniei. Cheltuielile totale de cercetare şi dezvoltare reprezintă ponderi importante chiar faţă de venitul naţional al unor ţări, astfel: 1,6% în Franţa, 1,4% în R. F. a Germaniei şi Japonia, 2,3% în Anglia şi 3,4% în S.U.A. [8].

Din totalul cheltuielilor de cercetare cele din sectorul chimic reprezintă o pondere importantă. Astfel, în S.U.A., unde valoarea producţiei industriei chimice reprezintă 9% din valoarea producţiei industriale totale, cheltuielile pentru cercetarea chimică reprezintă 14% din totalul cheltuielilor de cercetare. În R. F. a Germaniei, unde industria chimică participă tot cu 9% din valoarea totală a industriei, pentru cercetarea chimică se repartizează 32,4% din totalul cheltuielilor de cercetare.

Dacă cheltuielile de cercetare din chimie se raportează la valoarea producţiei industriei chimice, se constată că ele reprezintă 3% în Franţa şi 3,5% în R. F. a Germaniei.

În marile concerne chimice cheltuielile de cercetare reprezintă însă o pondere mult mai mare decît în uzinele de capacitate mijlocie. Astfel, la uzinele Bayer, Hoechst şi BASF din R. F. a Germaniei aceste cheltuieli reprezintă 5%, la uzina CIBA din Elveţia 8,4%, iar la Merck din S.U.A. (filiala americană a uzinelor vest-germane Merck) 9%. Astfel, se remarcă că cheltuielile din sectorul de cercetare a medicamentelor sînt mult mai mari decît cele din ansamblul industriei chimice. În anul 1964, în industria farmaceutică a ţărilor capitaliste s-au cheltuit pentru cercetări 300 mil. dolari, din care o treime în S.U.A., 110 mil. dolari. [Marile uzine chimice vest-germane dau o atenţie cu totul deosebită produselor de export. Astfel, ponderea exportului din valoarea producţiei reprezintă 32% la Hüls, 38% la Hoechst, 43% la BASF şi 52% la Bayer [9]].

Dacă se caută o repartizare a cheltuielilor de cercetare după scopul urmărit, se constată că descoperirea de procedee noi absoarbe 3%, de produse noi 78%, iar îmbunătăţirea producţiei existente 19%.

Cheltuielile de cercetare — pentru toate ramurile ştiinţei — repartizate pe felul cercetării — arată (pentru situaţia din S.U.A.) 4% pentru cercetările fundamentale, 18% pentru cele aplicative şi 78% pentru cele de dezvoltare. Luat în considerare numai sectorul chimic, cercetările fundamentale au o pondere de 11%, cele aplicative de 37%, iar cele de dezvoltare 52% [10].

Fiind la capitolul cadre, considerăm interesante cîteva cifre în legătură cu situaţia din ţara noastră, unde industria chimică a ajuns să ocupe o poziţie de importanţă deosebită în economia naţională.

Din totalul specialiştilor din cercetare, cu pregătire superioară, chimiştii ocupă locul întîi (999 în 1966) depăşind şi pe cel al inginerilor mecanici, care ocupă locul al doilea, 892. În sectorul cercetării chimice însă, în afară de chimişti — absolvenţi ai universităţilor —, activează un număr important de ingineri chimişti, absolvenţi ai facultăţilor de chimie industrială din institutele politehnice (716 în 1966), în plus ingineri mecanici pentru industria chimică de la institutele politehnice (57) şi inginerii pentru chimizarea ţiţeiului (115), absolvenţi ai Institutului de petrol şi gaze — specialitate care contribuie la acoperirea domeniului petrochimiei. Se constată astfel că numărul de cadre de cercetare cu specific chimic totalizează 1887 în 1966, deci nu numai că se plasează pe locul întîi, dar şi la mare distanţă de toate celelalte specialităţi. Acest lucru apare normal dacă se are în vedere că cele mai multe specialităţi de ingineri acoperă sectoare de cercetare din unul sau cîteva compartimente, în vreme ce specialităţile chimice sînt prezente în cercetare în aproape toate întreprinderile industriale şi agricole, dovedindu-se încă o dată valenţele multiple ale chimiei şi pătrunderea acestui domeniu în toate sectoarele producţiei economice.

Dacă se urmărește o apreciere a costului cercetării în chimie, față de alte domenii, ele ocupă în toate țările industriale primele locuri. În S.U.A., cheltuielile de cercetare — calculate pe cap de cercetător, sînt extrem de ridicate pentru domeniile spațiului cosmic, al aeronauticii (4 350 dolari) și al electronicii (1 730 dolari), deoarece în aceste cheltuieli sînt incluse în cea mai mare parte și cele militare. Cheltuielile pentru chimie sînt de 1 220 dolari pentru un cercetător, față de 930 dolari cele din domeniul vehiculelor și de 130 dolari cele din industria hîrtiei.

În R. F. a Germaniei cheltuielile de cercetare chimică reprezintă ponderea cea mai mare, 32,4% față de 30,9%, cele din industria electrotehnică și 10% din industria automobilelor.

În prima etapă, pînă la aplicarea în industrie, orice cercetare reprezintă o pierdere pentru economia națională, dar și în această perioadă ea poate să contribuie — dacă rezultatele obținute sînt deosebite — la creșterea prestigiului științific al acelei țări.

4. Direcții de dezvoltare în cercetarea chimică

Este normal ca institutele de cercetări ale diferitelor departamente și laboratoarele de cercetări trebuie să se ocupe de cercetarea aplicativă și, urmînd directivele de partid și de stat în vederea autofinanțării, să caute să facă cît mai multe contracte cu întreprinderile care au nevoie de rezolvarea diferitelor lor probleme. Ca exemplu pozitiv poate fi dat ICECHIM, care în anul 1966 a ajuns să-și acopere prin contracte 60% din cheltuieli, iar în 1967 100%, dînd și un plus la bugetul statului, iar ca exemplu negativ Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, la care încasările nu acoperă nici 2% din cheltuielile de cercetare.

O altă problemă importantă este stimularea morală și materială a cercetătorilor.

Cercetătorilor care au realizări originale sau chiar numai prezentări cu totul noi ale unor probleme importante trebuie să li se dea tot sprijinul pentru a-și putea publica studiile făcute.

Introducerea unei probleme în planul de cercetare al unui institut departamental (deci institut cu specific de cercetare aplicativă) necesită întocmirea anticipată a unui studiu tehnico-economic cît mai amplu și din care nu poate să lipsească analiza:

— bazei de materii prime și a celei energetice disponibile;

— solicitării și ponderii produsului respectiv pe piața internă și posibilității de export — deci a necesității realizării de produse cu calități echivalente celor străine;

— disponibilității de cadre de cercetare și bazei materiale a cercetării;

— timpului apreciat pentru rezolvarea problemei respective;

— estimării cheltuielilor de cercetare și a comparării lor cu costul achiziționării licenței din altă țară.

Cercetarea trebuie orientată atît spre descoperiri de noi procedee, cît și spre valorificarea maximă a materiilor prime și a tuturor semiproduselor și deșeurilor.

Țări avansate din punct de vedere industrial, dar cu posibilități financiare mai modeste, cum sînt Elveția sau Olanda, printr-o selectare serioasă a cadrelor de cercetare și printr-o alegere judicioasă a domeniilor de cercetare au putut deveni competitive cu marile țări industriale în unele ramuri de cercetare (medicamente, coloranți, petrochimie etc.).

Care sînt direcțiile principale spre care se orientează cercetarea chimică? [11].

a) Spre domenii noi de utilizare a produselor existente;

b) spre produse noi (calitativ mai bune și mai ieftine) cu utilizări cunoscute;

c) spre obținerea de produse noi, pentru domenii noi de utilizare.

Întrucît în fabricarea produselor chimice costul materiilor prime reprezintă circa 60% din cheltuielile totale, orice cercetare care duce la reducerea consumurilor specifice este bine venită [12].

România agricolă de ieri a ajuns în prezent importantă exportatoare de produse chimice, produse care întîlnesc pe cele similare livrate de țări cu vechi tradiții de export în acest domeniu. Chiar și aceste țări însă sînt astăzi preocupate foarte serios de problema concurenței pe care a început să le-o facă statele care s-au industrializat de curînd.

Concurența dintre marile uzine chimice ale țărilor capitaliste pentru cucerirea de cît mai multe piețe a devenit tot mai ascuțită. Unul dintre conducătorii concernului vest-german Hüll a declarat: „Dacă nu vom aplica metodele cele mai moderne, în numai cîțiva ani vom ajunge în situația să nu putem rezista concurenței, datorită cerințelor din ce în ce mai exigente în ceea ce privește calitatea produselor și costul lor".

Chiar în condițiile aspre ale concurenței din țările capitaliste, marile trusturi și uzine — pentru anumite probleme importante — caută să-și asigure, pe lîngă specialiștii pe care-i au și colaborarea unor oameni de știință, academicieni, profesori universitari, tehnicieni apreciați din alte sectoare etc., pentru ca rezultatele să fie cît mai bune și mai rapide.

În condițiile socialismului, cînd concurența dintre întreprinderi este înlocuită cu o colaborare tovărășească, cooperarea dintre institute și uzine și dintre uzinele de orice fel devine de interes național și ea trebuie realizată în condițiile cele mai favorabile.

Cînd toate elementele de creație științifică și de producție industrială au în final ca obiectiv comun progresul țării, este de la sine înțeles că o colaborare între toți factorii productivi se impune, cel puțin pentru problemele mari ale științei și ale economiei naționale. Astfel, Academia și institutele departamentale de cercetare și proiectare, universitățile, politehnicile și uzinele trebuie să colaboreze în toate etapele în care este nevoie, pentru a se obține rezultate valoroase și rapide.

Aici trebuie să recunoaștem că înainte nu a existat în țara noastră o coordonare judicioasă a acestei ample activități și din această cauză în multe probleme care s-ar fi putut rezolva printr-o colaborare armonioasă între instituțiile interesate nu s-au obținut realizări parțiale, care au dus la întîrzieri în rezolvarea unor probleme esențiale și, în final, de multe ori, a trebuit să fie cumpărate procedee din străinătate pentru care s-au plătit devize grele.

Iată de ce la sfîrșitul anului 1965 s-a făcut necesară înființarea Consiliului Național al Cercetării Științifice cu care prilej tov. N. Ceaușescu a arătat atribuțiile acestui înalt for și a subliniat și importanța legăturii dintre cercetarea fundamentală, aplicativă și producția industrială: „Progresul științei în țara noastră cere o îmbinare mai judicioasă a cercetării fundamentale cu cea aplicativă precum și ridicarea nivelului științific al cercetării care se practică în institutele departamentale și la laboratoarele uzinale.

Viața științifică internațională, ca și cea din țara noastră, demonstrează că cercetarea e un proces complex care include cele două laturi în mod inseparabil.

Cercetarea fundamentală, care-și are rolul și importanța sa deosebită în munca științifică generală, contribuind la deschiderea unor orizonturi științifice noi, la lărgirea domeniului cunoașterii, atît în științele naturii, cît și în științele sociale, nu poate fi concepută în afara cerințelor vieții practice, ale producției materiale, ale nevoilor societății" [13].

Toate rezultatele cercetării științifice demonstrează astăzi, atît în alte țări cît și la noi, că nu este bine să se meargă spre cercetări numeroase cu colective restrînse, ci dimpotrivă pe probleme mai puține, dar importante, care să fie cercetate de colective mai mari, putîndu-se asigura astfel rezultate eficiente și în timp cît mai scurt.

Alegerea temelor de cercetare trebuie făcută cu multă atenție și răspundere, nu numai în cadrul domeniului respectiv, ci după importanța lor, în ansamblul economiei naționale. La acest capitol rolul de coordonator al cercetării al Consiliului Național al Cercetării Științifice este deosebit de important.

Este necesară și o revizuire periodică a temelor de cercetare pe bază de informații noi asupra descoperirilor recente din alte țări.

Dacă este vorba de a se studia procedee noi, este necesară o documentare completă și la zi pentru a se vedea ce avantaje aduce un nou procedeu sau dacă acesta este cunoscut în alte țări, ce superioritate prezintă — după literatura de specialitate — față de celelalte mai vechi.

Este absolut necesar ca în cercetare să se acorde rolul cuvenit documentării. Un inginer din producție care nu este la curent cu ce apare nou în domeniul lui de activitate se degradează, în fiecare an, cu 5%. În 10 ani un astfel de inginer scade la nivelul unui tehnician. În activitatea de cercetare o bună documentare scurtează timpul pînă la obținerea de rezultate și oprește pierderile de timp și de bani pentru a se descoperi ceva ce a fost descoperit înainte.

Pentru a sublinia importanța documentării în chimie, considerăm suficient să arătăm că în revista americană Chemical Abstract se fac anual peste 200 000 de rezumate după studiile chimice ce apar în 10 000 de reviste din 97 de țări în 52 de limbi [14].

★

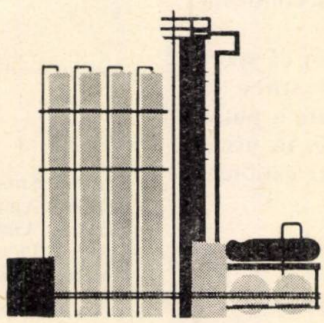
Astăzi se vorbește și se scrie mult despre cercetare și despre organizarea cercetării științifice. Ar fi de dorit să se vorbească mai mult despre realizările obținute în cercetarea din țara noastră și mai ales de importanța lor în economia națională.

Avem convingerea că se va ajunge în scurtă vreme la numeroase rezultate valoroase, deoarece noile direcții de cercetare date, la recenta Conferință a lucrătorilor din industria chimică, de tov. N. Ceaușescu, impun aceste sarcini clare:

„Planurile de cercetare trebuie să-și propună a da un răspuns unor probleme stringente ale producției chimice, începînd cu exploatarea și valorificarea superioară a materiilor prime și continuînd cu elaborarea tehnologiilor de fabricație, proiectarea în realizarea constructivă a instalațiilor, perfecționarea și optimizarea proceselor de producție" [1].

Bibliografie

1. Ceaușescu, N. Cuvîntare la consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică, 5 iul. 1967, Ed. politică, p. 25.
2. * * * În: Chem. Eng. News, nr. 48, noiemb. 1965, p. 72—102.
3. Desiriet, G. În: Science et Avenir, nr. 240, febr. 1967, p. 112—115.
4. Nenițescu, C. D. În: Lupta de clasă, nr. 4, 1967, p. 55—63.
5. * * * În: Chem. Fasern, nr. 1, ian. 1965, p. 35.
6. * * * În: Kunststoff Plastics, nr. 2, 1966, p. 85.
7. Melville, H. În: Chemistry in Britain, 3, nr. 5, mai 1967, p. 212—216.
8. * * * În: Frankfurter Algemeine din 11 oct. 1967.
9. * * * În: Wirtschaftswisenschaft, 13, nr. 1, 1965, p. 73—82.
10. Ostrowski, Z. și Szeplinec. În: Przemŷst Chemiczny, nr. 10, 1965, p. 529—532.
11. * * * În: Chemische Technik, XVII, nr. 12, dec. 1965, p. 758—761.
12. * * * În: Chemische Technik nr. 2, 1965, p. 106—111.
13. Ceaușescu, N. Expunere cu privire la îmbunătățirea organizării și îndrumării activității de cercetare științifică prezentată în sesiunea Marii Adunări Naționale din 20—22 decembrie 1965. Scînteia nr. 6838, 21 dec. 1965.
14. * * * În: Chem. Eng. News, nr. 6, iun. 1966, p. 84—88.



Bella Calmanovici

METODA PENTRU DETERMINAREA GRADULUI DE RETICULARE

Răspîndirea largă din ultimul timp a schimbătorilor de ioni sintetizaţi prin reticularea polistirenului cu divinilbenzen ridică noi probleme în legătură cu cinetica schimbului. E cunoscut faptul că în urma introducerii la sinteză a unor procente variabile de DVB* (între 1—30%) se pot obţine reţele macromoleculare tridimensionale cu distanţe determinate între noduri.

Umflarea schimbătorului este invers proporţională cu procentul de DVB deci cu gradul de reticulare. Acesta influenţează viteza şi capacitatea de schimb, limitează pătrunderea în interiorul schimbătorilor a ionilor peste o anumită dimensiune.

În ceea ce priveşte gradul de reticulare el este cunoscut o dată cu livrarea materialului (Dowex) sau din literatură (Amberlit). Sînt cazuri însă în care pentru aflarea conţinutului în DVB sînt necesare prospecte speciale, nu totdeauna accesibile.

Toate aceste date se referă la % DVB introdus la sinteză. Mai interesant apare însă determinarea DVB în materialul sintetizat, cunoscînd că mici variaţii ale unor parametrii pot duce la variaţii ale greutăţii moleculare, de exemplu: cu creşterea lungimii catenelor, tridimensionarea are loc în proporţie mai mică pentru aceeaşi cantitate de DVB, şi în acest sens trebuie înţeles gradul de reticulare.

Determinarea practică în acest caz are loc prin urmărirea umflării schimbătorului în diverşi solvenţi sau a îmbibării cu apă.

Diferenţele între fiecare grad de reticulare nu sînt prea mari şi e greu de apreciat un schimbător cu X** = 5 sau X = 6.

În cele ce urmează ne vom ocupa de o metodă spectrofotometrică care ar permite determinarea gradului de reticulare cu o sensibilitate sporită faţă de metoda umflării. Ea poate fi utilizată pentru materiale cu X necunoscut, pentru urmărirea reticulării în materialul sintetizat sau în fine pentru controlul metodei îmbibării.

În două lucrări anterioare, s-a menţionat că spectrul U.V. al schimbătorilor pe bază de stiren şi DVB, prezintă o bandă la 350—360 mμ care a putut fi pusă în legătură cu gradul de reticulare, în urma studierii unui număr mare de schimbători cationici şi anionici.

Pentru ridicarea spectrelor, probele au fost presate în peliculă împreună cu polistiren, care a fost folosit şi ca martor.

Deşi s-au observat o serie de regularităţi verificate, am presupus că tratamentul deosebit de brutal în vederea presării (170°C temperatură şi 220 kgf/cm² presiune) ar trebui să aibă repercusiuni în sensul ruperii lanţurilor şi a creării unei anumite dezordini în reţea (de altfel ruperea legăturilor transversale e cunoscută cu ocazia sulfonării copolimerului binar stiren-DVB, pentru transformarea sa în schimbător, unde gradul de rupere creşte cu temperatura, concentraţia acidului şi durata sulfonării [1].

În acest sens dacă banda de la 360 mμ ar avea legătură cu % DVB, ea ar trebui să crească cu gradul de reticulare.

Deoarece spectrul U.V. al unui schimbător de ioni necesită transformarea sa într-o peliculă, s-a ales un mod de lucru care să evite temperatura şi presiunea, şi anume turnarea. Polistirenul a fost dizolvat în benzen, soluţiei i s-a adăugat schimbătorul, iar suspensia obţinută a fost turnată pe o plăcuţă de sticlă. Prin evaporarea benzenului s-a obţinut o peliculă de bună calitate.

Spectrele au fost ridicate cu un spectrofotometru universal Zeiss VSU-1, căruia i s-a adaptat un dispozitiv care permite trecerea luminii monocromatice printr-o fantă circulară cu diametrul de 1 mm.

În faţa acestei fante a putut fi plasată una sau mai multe granule de schimbător (prinse pe peliculă).

Pentru determinări au fost folosiţi schimbători cu grad de reticulare cunoscut, conform tabelei 1.

Spectrele U.V. ale probelor citate în tabela 1 sînt prezentate în figura 1. Se observă tendinţa de vîrf de la 370 mμ. Figura 2 prezintă mult mărită regiunea 360—380 mμ. Trebuie precizat că, neavînd posibilitatea măsurării exacte a grosimii peliculelor

Tabela 1

Schimbător	Grad de reticulare
Cationit Dowex 50	1
Cationit Amberlit IRC 50	4
Cationit Amberlit IR 120	8
Cationit Dowex 50	10
Anionit Dowex 1	16

* DVB — divinilbenzen.

** X — exprimarea uzuală a gradului de reticulare.

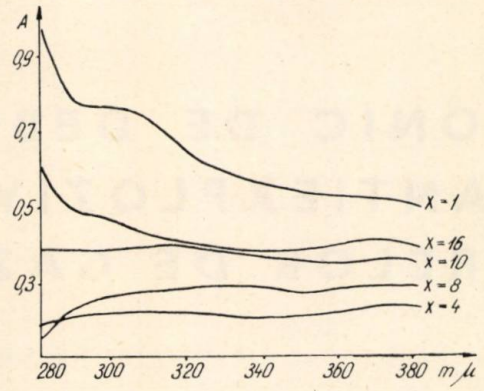


Fig. 1. Spectrele U.V. ale probelor de schimbători de ioni cu grade de reticulare diferite.

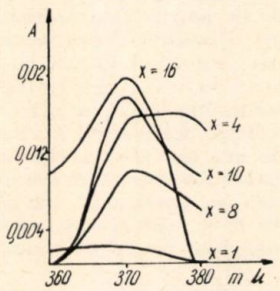


Fig. 2. Spectrele U.V. ale probelor de schimbători de ioni, în regiunea maximumului de absorbţie de la 360—380 mμ.

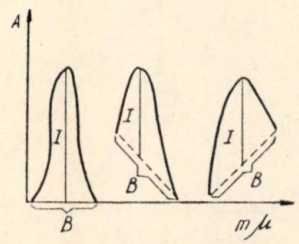


Fig. 3. Tipuri posibile de spectre şi calculele respective.

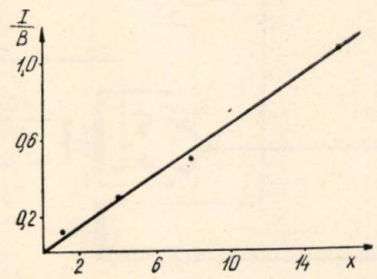


Fig. 4. Curbă de etalonare pentru stabilirea gradului de reticulare.

şi ca urmare a absorbţiei importante de fond, nu ne putem folosi de absorbţia punctului de maxim pentru o determinare cantitativă. Singurul criteriu care ne rămîne este forma maximumului, cunoscînd că la cantităţi mai mari de DVB vîrful trebuie să fie mai net. Pentru a exprima acest fapt ne-am folosit de raportul între două mărimi, una reprezentînd lungimea în centimetri a dreptei ce coboară din punctul de vîrf (370 mμ) pînă la intersecţia cu dreapta care uneşte punctele de absorbţie de la 360 şi 380 mμ (I) şi a doua, lungimea în centimetri a dreptei cu care a avut loc intersecţia (B).

În figura 2, în ordonată, nu apar valorile propriu-zise ale absorbţiei ci diferenţele dintre valoarea cea mai mică a absorbţiei pentru fiecare determinare şi celelalte două valori ale absorbţiei.

De exemplu, pentru o probă care prezintă în spectru valorile:

λ	Abs.
360	0,27
370	0,28
380	0,26

se vor figura ca:

λ	Abs.
360	0,01
370	0,02
380	0

În felul acesta scara se poate mări suficient. Altfel, date fiind valorile foarte diferite ale absorbţiei ar fi necesară o diagramă de dimensiuni excesive.

Figura 3 arată trei tipuri de spectre cu forme posibile şi intersectările (calculele) respective.

În figura 4 apare o curbă de etalonare în care în abscisă s-a însemnat gradul de reticulare, iar în ordonată raportul I/B.

Modul de lucru

O cantitate (0,2 g) cîntărită de schimbător e adusă în forma H pentru cationiţi, Cl pentru anioniţi. Schimbătorii sînt uscaţi în atmosferă. Se cîntăreşte o cantitate de polistiren, de 4 ori mai mare decît schimbătorul care se dizolvă în benzen, în raportul 1 : 5.

În soluţia respectivă se adaugă granulele de schimbător, se agită puternic şi se toarnă pe o plăcuţă de sticlă. A doua zi, după evaporarea benzenului pelicula se scoate de pe sticlă deslipind un colţ cu o spatulă.

Se parcurge domeniul 360—380 mμ, folosind ca martor polistiren, se figurează punctele şi se calculează raportul I/B. Pe curba de etalonare se citeşte conţinutul în DVB.

Bibliografie

1. Ionescu, T. Schimbul ionic în chimia şi tehnologia alimentară. Ed. tehnică Bucureşti, 1966.

PROTECȚIA MUNCII

AVERTIZOR ELECTRONIC DE DEBIT PENTRU PROTECȚIA ANTIEXPLOZIVĂ A ANALIZOARELOR DE GAZE

S. Gîrlașu și I. Covrig

În instalațiile tehnologice se utilizează în prezent traductoare de analiză, alimentate cu curent electric, dintre care unele nu satisfac condițiile pentru a lucra în medii cu pericol de explozie.

Pentru unele gazanalizoare, ca cele care funcționează pe principiul termoconductibilității, s-a asigurat, printr-o construcție adecvată, posibilitatea de a lucra în medii cu pericol de explozie, satisfăcînd condițiile impuse de STAS 6789-63 și VDE0165-57.

Dimpotrivă, pentru o altă categorie de gazanalizoare, ca cele ce funcționează pe principiul absorbției radiațiilor infraroșii cel puțin pe continentul european, nu s-a reușit să se construiască aparate în construcție „Ex."

Așa cum s-a arătat în [1] și [2], din punctul de vedere al condițiilor pe care le satisfac în ceea ce privește pericolul de explozie, gazanalizoarele se clasifică în două categorii:

a) gazanalizoare în construcție antiexplozivă;

b) gazanalizoare în construcție normală.

Gazanalizoarele în construcție antiexplozivă sînt garantate în privința funcționării lor în medii cu pericol de explozii prin buletine oficiale emise de instituții autorizate.

Gazanalizoarele în construcție normală se pot folosi în medii cu pericol de explozie dacă se iau următoarele măsuri:

a) introducerea traductoarelor de analiză în dulapuri etanșe;

b) deconectarea sursei de alimentare electrică, la întreruperea debitului de aer sau a gazului inert insuflat în dulap sau în carcasa traductorului.

Pentru a comanda întreruperea alimentării electrice a traductoarelor de analiză, la întreruperea insuflării, s-au conceput aparate denumite avertizoare de debit (Strommungmesser), care conțin un microcontact ce se închide în lipsa presiunii dinamice a fluxului de insuflare, iar puterea de rupere a microcontactului se amplifică într-un amplificator electronic.

În lucrarea [2] se descriu un avertizor de debit de construcție mecanică, fabricație Lancier-Thommen, și un releu electronic Hartmann & Braun.

Întrucît sînt necesare două aparate dinstincte pentru a realiza comanda întreruperii alimentării electrice, precum și a înlătura o serie de dificultăți tehnologice legate de eventuala asimilare în țară a avertizorului de debit, colectivul nostru a reușit să elaboreze un avertizor de debit complet tranzistorizat, în care este inclus și amplificatorul electronic, obținîndu-se astfel o singură unitate, cu un volum relativ redus.

1. Avertizorul electronic tranzistorizat

Aparatul funcționează pe principiul variației rezistenței, unui termistor în funcție de temperatură. Termistorul este montat într-o cavitate cilindrică în care există o rezistență electrică a cărei căldură se desipează în mediul din volumul cilindrului. Sub acțiunea gazului insuflat, căldura este antrenată în afara cilindrului, și fluidul proaspăt stabilește în termistor o temperatură mai coborîtă decît temperatura existentă în lipsa gazului de insuflare. La un termistor de fabricație IPRS — Băneasa, tip TD 5019 — A, rezistența termistorului în condiții de insuflare normală este de circa 60 Ω iar prin încălzire în lipsa insuflării, rezistența scade la circa 40 Ω.

Termistorul este conectat într-o schemă electronică compusă din două tranzistoare în montaj bistabil și un releu electromagnetic ca rezistența de sarcină a tranzistorului *T2*.

Schema de principiu este indicată în figura 1 și constă dintr-o punte de rezistențe formată din *Rt* (rezistența termistorului) *R1*, *R2*, *R3*, *R4* și potențiometrul *P*. Puntea este alimentată cu tensiune continuă stabilizată, de 6 V, în diagonala *AB*, iar tensiunea de dezechilibru din diagonala *CD* se aplică la un ansamblu de două tranzistoare *T1* și *T2* în montaj basculant bistabil. În situația cînd termistorul este insuflat, *Rt* este mare și potențiometrul *P* negativează tranzistorul *T1*, care va conduce, iar tranzistorul *T2* va fi blocat, și prin bobina *Z* a releului nu va circula curent. În cazul întreruperii insuflării, cînd rezistența termistorului se va micșora, se va bloca tranzistorul *T1* și va conduce tranzistorul *T2*. Releul *Z* va anclașa, iar prin contactele sale de lucru va acționa releul de curent *R*1-3, care va întrerupe alimentarea cu tensiune a traductorului de analiză, precum și alimentarea avertizorului electronic. Dacă nu se dispune de un releu cu caracteristicile indicate (1k Ω și 3 *mA*), se va introduce un etaj sau două de amplificare cu tranzistoare.

Autorii au realizat două variante ale avertizorului și anume:

a. *Varianta 1*, cu traductorul de debit format din camera cilindrică, montat în carcasa avertizorului, în cazul în care acesta se instalează în dulapul insuflat.

b. *Varianta 2*, cu traductorul de debit montat în dulapul insuflat și restul montajului instalat în camera de comandă a

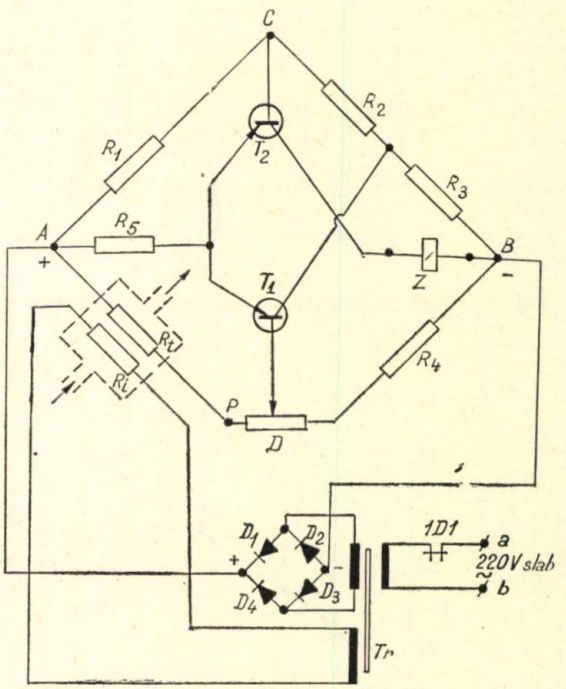


Fig. 1. Schema avertizorului electronic:

Rt—termistor, *TD* — 5019-A; *T1* și *T2* — EFT 353; *D1* — *D4* — *D2E*; *Tr* — Ω transformator tip sonerie; *P*-potențiometru liniar 100 Ω *R1* — 1,8 kΩ; *R2* — 1,2 kΩ; *R3*—5 kΩ; *R4* — 800 Ω; *R5*—100 Ω; *Z* — 1000 Ω și 3 mA; *Ri* = 1 kΩ. 0,25 W bobinat.

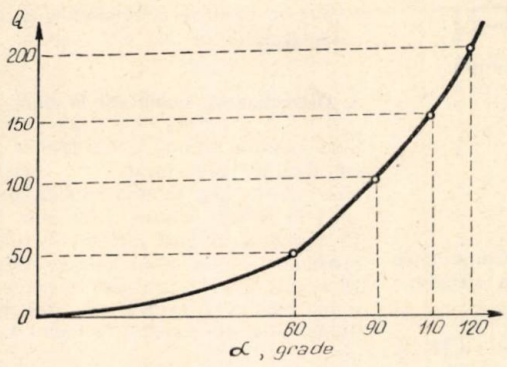


Fig. 2. Variaţia debitului insuflat în funcţie de poziţia cursorului, la care se face bascularea schemei electrice.

instalaţiei tehnologice. Ultima variantă este determinată de cerinţele de exploatare a analizorului de gaze, în sensul că pentru verificarea funcţionării şi, eventual, o majorare sau o micşorare voită a debitului insuflat să nu fie necesară deschiderea dulapului insuflat şi deci întreruperea funcţionării analizorului de gaze.

2. Schema de montaj a analizorului de debit

Pentru o funcţionare corespunzătoare a avertizorului de debit, este necesar ca tensiunea alternativă care alimentează redresorul propriu să fie stabilizată, în care scop avertizorul de debit se conectează la bornele de ieşire ale stabilizatorului de tensiune al gazanalizorului (fig. 3). Prin alimentarea cu tensiune stabilizată se înlătură eventualele deranjamente ale montajului datorită variaţiilor de tensiune, foarte frecvente în mediul industrial.

Alimentarea cu tensiune de 220 V c.a. de la reţea se face de la baretele *O* şi *R* prin siguranţe fuzibile şi un întrerupător pachet bifazic, conform figurii 3. Butoanele *B 1* şi *B 2* , precum şi contactul normal deschis *1a1* determină comanda la distanţă a stabilizatorului *1*, de la care se alimentează gazanalizorul *2*, iar prin conductele *a* şi *b* avertizorul de debit.

În cazul dispariţiei tensiunii între bornele *O* şi *R*, se întrerupe simultan alimentarea cu tensiune a analizorului şi a avertizorului de debit, evitînd orice pericol în exploatarea aparatelor. La reapariţia tensiunii de alimentare, prin contactul 3a1 se semnalizează optic şi acustic prezenţa tensiunii. Contactul normal deschis 2a1 este introdus pentru mărirea siguranţei de funcţionare, pentru a nu fi recuplată schema decît de o persoană autorizată din cadrul personalului de supraveghere şi control.

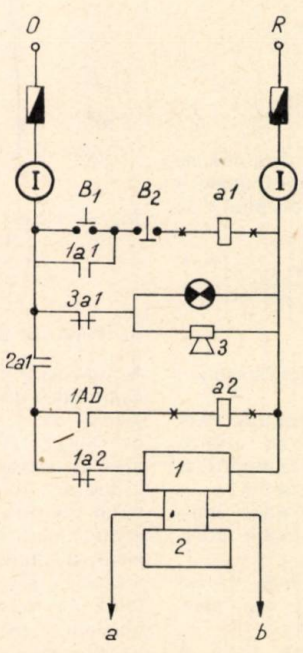


Fig. 3. Schema electrică de alimentare şi protecţie a avertizorului şi gazanalizorului:
1 — stabilizator de tensiune; *2* — gazanalizor; *3* — hupa.

În cazul unei intervenţii la gazanalizor, prin deschiderea uşii dulapului de insuflare, avertizorul de debit basculează, închizînd contactul *1AD*, care va produce excitaţia releului a 2, care-şi va deschide contactul 1a2, întrerupînd tensiunea de alimentare a stabilizatorului 1.

În laborator s-a procedat la experimentarea avertizorului electronic de debit, realizîndu-se circa 400 000 de anclanşări şi declanşări, prin intermediul unui montaj electropneumatic care asigură comutarea automată de închidere şi deschidere a azotului de insuflare. În urma acestor încercări, avertizorul de debit a confirmat înalta sa siguranţă în exploatare.

3. Etalonarea avertizorului

Montajul realizat permite măsurarea debitului de aer insuflat, prin stabilirea momentului de basculare a tranzistoarelor pentru un anumit debit insuflat. Bascularea se poate regla cu ajutorul potenţiometrului *P*. Experimental se poate ridica dependenţa dintre debitul insuflat şi rezistenţa electrică a potenţiometrului de la borna termistorului pînă la cursorul *D*. Întrucît potenţiometrul este liniar, se poate reprezenta o curbă de variaţie a debitului în funcţie de unghiul de rotaţie al potenţiometrului. Pe carcasa avertizorului de debit, unde trece axul potenţiometrului, este prevăzut o scală circulară, pe care sînt înscrise valorile debitului insuflat la care basculează schema electrică în funcţie de unghiul de rotire al potenţiometrului.

Momentul basculării se stabileşte cu un bec de semnalizare montat pe carcasa aparatului şi alimentat printr-un contact normal deschis al releului *Z*, nereprezentat pe schemă.

Pentru etalonare se măsoară debitul insuflat cu un rotametru-etalon cu flotor, montat înainte de traductorul de debit. Pentru determinarea mai exactă a momentului basculării, în afară de becul de semnalizare, se montează un milivoltmetru de curent continuu, scala 0—500 mV, între bornele *C* şi *I*, accesibile pe carcasa aparatului. Schema este astfel concepută încît; indiferent de debitul de aer insuflat, prin traductor, la poziţiile corespunzătoare ale potenţiometrului *P*, conform dependenţei $Q = f(\alpha)$, se realizează bascularea în cazul în care tensiunea măsurată între bornele celor două tranzistoare este de 300 mV.

4. Punerea în funcţiune a avertizorului electronic de debit

După ce s-a realizat montajul aparatului într-una din variantele 1 şi 2 se fixează cursorul potenţiometrului la o valoare de debit orar care reprezintă de cel puţin cinci ori volumul încăperii insuflate.

În vederea evitării basculării intempestive din cauza fluctuaţiei debitului insuflat, se deplasează cursorul potenţiometrului la o valoare de 310 mV, ceea ce corespunde la o basculare a schemei pentru un debit micşorat cu circa 3,3%. Această operaţie este admisibilă întrucît schema este foarte sensibilă la variaţia de temperatură, putînd bascula la o variaţie de 0,1°C.

5. Concluzii

Se indică un aparat electronic tranzistorizat care permite deconectarea alimentării electrice a traductoarelor de analiză, în construcţie normală, montat în instalaţiile tehnologice cu pericol de explozie. Faţă de avertizoarele de debit existente, acesta este construit din elemente semiconductoare şi elemente de circuit fabricate în Republica Socialistă România, într-o singură unitate, avînd următoarele avantaje:

a) se evită utilizarea unor traductoare mecanice de debit;
b) aparatul are o construcţie compactă;
c) permite măsurarea debitului insuflat;
d) exploatare uşoară, siguranţă în funcţionare şi durată lungă de funcţionare;
e) sensibilitate ridicată la întreruperea debitului insuflat;
f) se evită achiziţionarea de aparate similare din străinătate.

Bibliografie

1. Schütz, H. Gazanalysengeräte in Ex-Ausführung, ACHEMA 964, Hartmann & Braun Mess- und Regelstechnit, 964 Frankfurt am Main.
2. Gîrlaşu, Şt. Utilizarea analizoarelor de gaze în medii cu pericol de explozie. În: Protecţia Muncii, nr. 9—10, 1966, p. 14, 15.

SCURTE COMUNICĂRI

V. Armeanu şi Ecaterina Diamandescu: **Micrometodă fotocolorimetrică pentru dozarea Fe(III)**

În cursul cercetărilor întreprinse asupra proprietăţilor analitice ale furoinoximei, s-a constatat că la *p*H 4,5[1,2] aceasta formează cu Fe(III) o coloraţie roşie. Intensitatea coloraţiei formate fiind proporţională cu cantitatea de Fe(III), reacţia poate servi în scop analitic. Sensibilitatea este de 0,1 μg Fe(III) şi limita de diluţie $1 \cdot 10^{-7}$.

În lucrarea de faţă s-au urmărit factorii care influenţează reacţia şi condiţiile optime de lucru astfel încît reproductibilitatea şi exactitatea rezultatelor să fie maximă. S-a studiat de asemenea compoziţia şi stabilitatea în soluţie a combinaţiei complexe formate.

1. Reactivii folosiţi

S-a utilizat o soluţie etalon de Fe(III) dozată gravimetric conţinînd 4,3 mg Fe(III) la 1 ml şi o soluţie în alcool etilic 50% de α-furoinoximă 10^{-2} M; aceasta poate fi păstrată aproximativ o săptămînă la temperatura camerei, ferită de lumină, fără a se altera.

2. Determinarea raportului de combinare

S-a utilizat metoda variaţiilor continue a lui Job [3], măsurîndu-se extincţiile amestecurilor echimoleculare faţă de apă distilată. S-a lucrat cu soluţii de Fe(III) şi α-furoinoximă $7{,}66 \cdot 10^{-3}$ şi $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ M. Rezultatele experimentale sînt prezentate în figura 1.

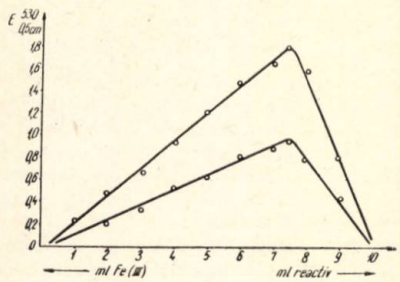
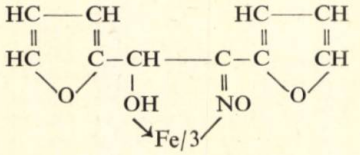


Fig. 1. Determinarea raportului de combinare.

Se constată că la ambele concentraţii se obţine un maxim de absorbţie pentru amestecurile ce conţin 25% soluţie de Fe(III) şi 75% soluţie de α-furoinoximă. Soluţiile fiind echimoleculare rezultă că raportul stoechiometric de combinare este de 1 Fe la 3 α-furoinoximă. Combinaţia complexă formată poate avea structura următoare:



3. Determinarea constantei de instabilitate

În acest scop au fost studiate amestecuri neechimoleculare de soluţii Fe(III) şi α-furoinoximă. În figura 2 sînt trasate

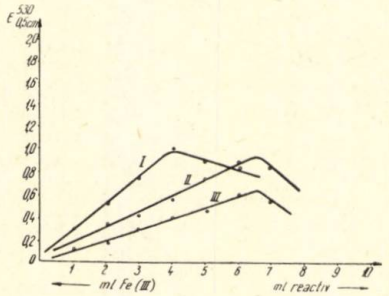


Fig. 2. Determinarea constantei de instabilitate:

I $\begin{cases} 0{,}76 \cdot 10^{-2}\ \text{M, Fe (III)}; \\ 1{,}0 \cdot 10^{-2}\ \text{M, reactiv} \end{cases}$

II $\begin{cases} 1{,}52 \cdot 10^{-2}\ \text{M, Fe (III)}; \\ 0{,}5 \cdot 10^{-2}\ \text{M, reactiv} \end{cases}$

III $\begin{cases} 0{,}7 \cdot 10^{-2}\ \text{M, Fe(III)}; \\ 0{,}25 \cdot 10^{-2}\ \text{M, reactiv} \end{cases}$

$K_{medie} = 6{,}72 \cdot 10^{-9}$

curbele rezultate din aceste determinări. S-a calculat constanta de instabilitate a complexului cu formula propusă de Job [4].

$$K = \frac{C^{m-n-1}\, p^{n-1}\, [(pm-n)\, x-n]^{m+n}}{[n-(m-n)\, x]\, (p-1)^{m+n-1}}$$

în care:

- c este concentraţia molară a soluţiei de Fe;
- p — raportul concentraţiilor molare ale soluţiei de α-furoinoximă faţă de concentraţia molară a soluţiei de Fe;
- m şi n — coeficienţii celor două componente în molecula complexului;
- x — compoziţia maximă corespunzătoare celei mai mari valori a extincţiei.

Rezultă din calcul o valoare medie a constantei $K = 6{,}72 \cdot 10^{-9}$.

Combinaţia complexă formată are deci o stabilitate mijlocie comparabilă cu cea a amoniacatelor de Ni, Co, Ag etc.

4. Determinarea stabilităţii în timp

S-au măsurat extincţiile mai multor probe cu diferite concentraţii de Fe(III) la intervale de timp şi anume: la început din cinci în cinci minute apoi din 15 în 15 minute şi în final din oră în oră. S-a constatat că extincţia creşte timp de 15 minute apoi se menţine aproape constantă pînă la 12 ore. Variaţia extincţiei cu timpul este reprezentată în figura 3.

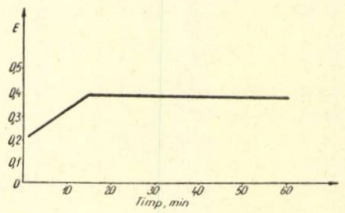


Fig. 3. Variaţia extincţiei în timp.

5. Măsurarea spectrului de absorbţie

Spectrul de absorbţie al combinaţiei obţinute prin amestecul unei soluţii de Fe(III) $7{,}6 \cdot 10^{-3}$M cu o soluţie de α-furoinoximă $1 \cdot 10^{-2}$M este arătat în figura 4, din care se constată că maximum de absorbţie corespunde la $\lambda = 530$ nm.

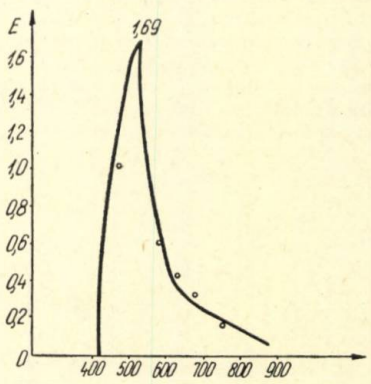


Fig. 4. Curba de absorbţie a combinaţiei Fe $(C_{10}H_8O_4N)_3$.

6. Trasarea curbei etalon

Se pipetează în 9 baloane cotate de 25 ml cantităţile: 0,1; 0,2; 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 1,75 şi 2 ml din soluţia etalon de Fe(III) de concentraţie $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ M, apoi se adaugă cîte 5 ml reactiv de concentraţie $1 \cdot 10^{-2}$ M şi se completează la semn cu apă. Se formează instantaneu combinaţia complexă internă de culoare roşie a Fe/III/ cu α-furoinoximă. Se măsoară extincţiile soluţiilor obţinute după 15 min. de la preparare, uniformizîndu-le înaintea fiecărei citiri prin uşoară agitare. Rezultatele obţinute au fost înscrise grafic în figura 5 şi se constată

Tabela 1

DETERMINAREA Fe(III)CU α-FUROINOXIMĂ

Nr. crt.	Cantitatea de Fe(III), luată în probă	E 530 nm 0,5 cm	Cantitatea de Fe(III), găsită	Abaterea	Eroarea relativă
1	0,5	0,065	0,51	+0,01	+2
2	1,0	0,148	1,00	0	0
3	1,5	0,175	1,55	+0,05	+5
4	2,0	0,250	2,06	+0,06	+3
5	2,5	0,251	2,48	—0,02	—0,8
6	3,0	0,302	2,94	—0,06	—2
7	3,5	0,340	3,60	+0,1	+2,8
8	4,0	0,390	4,05	+0,05	+1,2
9	4,5	0,440	4,55	+0,05	—1,1
10	5,0	0,490	4,97	—0,03	—0,6
11	5,5	0,525	5,57	+0,07	+1,3
12	6,0	0,580	5,59	—0,01	—0,18
13	6,5	0,625	6,40	—0,1	—1,5
14	7,0	0,675	7,02	+0,02	+0,3
15	7,5	0,715	7,49	—0,01	—0,13
16	8,0	0,765	8,05	—0,05	+0,6
17	8,5	0,820	8,50	0	0
18	9,0	0,860	8,95	—0,05	—0,55
19	9,5	0,905	9,40	—0,1	—1,0
20	10,0	0,950	9,98	—0,02	—0,2

Dispersia de Selecţie

$$S^2 = \frac{\Sigma(\bar{x} - x_i)^2}{n-1} = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$$

Eroarea medie patratică a unei determinări

$$S = \frac{\sqrt{\Sigma(\bar{x} - x_i)^2}}{(n-1)} = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$$

Eroarea medie patratică a mediei de selecţie

$$S_{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\Sigma(\bar{x} - x_i)^2}}{n(n-1)} = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$$

Intervalul de încredere

$$A = \bar{x} \pm \Sigma\alpha = 0{,}508 \pm 0{,}008.$$

$(\alpha = 95\%)$

Tabela 2

DOZAREA Fe(III) ÎN PREZENŢA ALTOR ELEMENTE

Nr. crt.	Fe luat în probă, μg	Al adăugat, μg	Cr adăugat, μg	Mn adăugat, μg	Zn adăugat, μg	Raport Fe : Me	E 530 nm 0,5	Fe găsit, μg	Eroare, %
1	0,5	—	—	—	—	—	0,065	0,5	0
2	0,5	10	—	—	—	1:20	0,060	0,45	—10
3	0,5	—	10	—	—	1:20	0,061	0,465	—9,3
4	0,5	—	—	10	—	1:20	0,060	0,45	—10
5	0,5	—	—	—	10	1:20	0,061	0,465	—9,3
6	0,5	50	—	—	—	1:100	0,061	0,465	—9,3
7	0,5	—	50	—	—	1:100	0,060	0,45	—1
8	0,5	—	—	50	—	1:100	0,060	0,45	—10
9	0,5	—	—	—	50	1:100	0,063	0,475	—9,5
10	0,5	100	—	—	—	1:200	0,059	0,448	—8,9
11	0,5	—	100	—	—	1:200	0,062	0,475	—9,5
12	0,5	—	—	100	—	1:200	0,063	0,48	—9,1
13	0,5	—	—	—	100	1:200	0,060	0,45	—9,5
14	2,5	—	—	—	—	—	0,249	2,5	0
15	2,5	10	—	—	—	1:4	0,248	2,48	—3,2
16	2,5	—	10	—	—	1:4	0,250	2,5	0
17	2,5	—	—	10	—	1:4	0,247	2,46	—2,4
18	2,5	—	—	—	10	1:4	0,251	2,507	—0,3
19	2,5	50	—	—	—	1:20	0,255	2,55	—2
20	2,5	—	50	—	—	1:20	0,250	2,5	—0
21	2,5	—	—	50	—	1:20	0,245	2,45	—2
22	2,5	—	—	—	50	1:20	0,245	2,45	—2
23	2,5	100	—	—	—	1:40	0,247	2,475	—3
24	2,5	—	100	—	—	1:40	0,248	2,48	—3,2
25	2,5	—	—	100	—	1:40	0,247	2,475	—3
26	2,5	—	—	—	100	1:40	0,237	2,40	—4

că legea Lambert — Beer se aplică pînă la concentraţia de 100 μg Fe(III) în 25 ml soluţie.

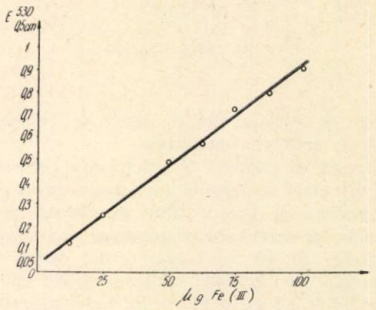


Fig. 5. Curba de etalonare.

7. Determinarea Fe(III) cu α-furoinoximă

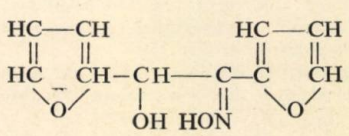
Se prepară o serie de soluţii obţinute din 5 ml α-furoinoximă şi cantităţi variabile (cuprinse între 0,5 şi 10 μg Fe(III) în 2,5 ml, aşa cum s-a arătat la trasarea curbei etalon. Se introduc în cuve de 0,5 cm grosime a stratului, cu capacitatea de 2,5 ml şi se citesc extincţiile obţinute la $\lambda = 530$ nm faţă de apa distilată. Cantitatea de ioni Fe(III) aflată în soluţie se determină prin interpolare pe curba-etalon. Rezultatele obţinute pentru 20 de analize sînt prezentate în tabela 1, calculîndu-se şi erorile corespunzătoare ale metodei. Măsurătorile au fost efectuate cu un fotometru Pulfrich.

8. Influenţa ionilor străini

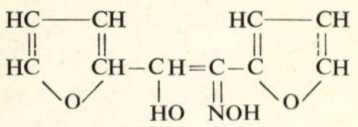
S-a studiat acţiunea reactivului asupra altor cationi[5, 6] constatîndu-se că α-furoinoxima posedă o specificitate suficient de mare pentru ionul Fe(III). Nu dă reacţii cu majoritatea ionilor din grupa H_2S şi $(NH_4)_2S$: Pb, Ag, Hg, Bi, Cd, As, Sb, Sn, Zn, Mn, Cr, Al şi Fe(II). S-au făcut determinări cantitative în prezenţa adausurilor unora din aceşti ioni străini în diferite concentraţii. Rezultatele obţinute sînt înscrise în tabela 2. Se constată, că eroarea relativă a metodei la un adaos de 10, 50 şi 100 μg într-o probă din elementele Al, Cr, Mn, sau Zn, este cu atît mai mică cu cît cantitatea de Fe(III) este mai mare.

9. Sinteza reactivului

Reactivul α-furoinoximă se prepară după metoda descrisă în literatură stabilind prin numeroase încercări condiţiile optime de lucru. Astfel, s-a constatat că sintezele făcute cu soluţii diluate duc întotdeauna la o substanţă cleioasă, cu structură amorfă, închisă la culoare, probabil forma β a furoinoximei:



Spre deosebire de forma α:



care se obţine numai cînd se folosesc soluţii foarte concentrate.
Metoda de sinteză a reactivului propusă de noi este: se dizolvă 8 g furoină proaspăt preparată şi foarte bine purificată prin spălări şi recristalizări repetate din alcool metilic, în 40 ml alcool etilic 50%; se adaugă un amestec format din 3,6 g NaOH şi 3,2 g clorhidrat de hidroxilamină (Analar) separat dizolvată în cîte 3 ml apă distilată. Timpul de reacţie este de 1/2 oră, agitînd puternic. α-furoinoxima obţinută se prezintă sub forma unei pulberi cristaline de culoare galben deschis care se recristalizează din alcool.

1. Armeanu, V. şi Iancu, C. Studii şi Cercetări de Chimie 3, anul V, 1957. p. 424—430 şi 432—435.
2. Armeanu, V., Camboli, D. şi Iancu, C. Buletinul Institutului Politehnic Bucureşti, 20, fascicola 2, 1958, p. 82—88.
3. Job P., Ann. de Chimie, 10, 1928, p. 113.
4. Dick şi Murgu. În: Revista de Chimie, nr. 12, 1964, p. 756.
5. Armeanu, V. În: Rev. de Chem, 7, nr. 1, 1962, p. 38—43.
6. Sandell, E. B. Chemical Analysis Colorimetric Determination of Traces of Metals, 1959.

Lidia Dimofte, M. Sterescu, I. Rizescu:

Dozarea 2-Nitro-*m*-xilenului obţinut la nitrarea *m*-xilenului, prin cromatografie în faza gazoasă

Dozarea, pe cale chimică, a amestecului de 2-nitro-*m*-xilen şi 4-nitro-*m*-xilen, produse intermediare la prepararea xilinei este laborioasă datorită asemănării structurale dintre cei doi compuşi.
Indicaţiile din literatură prevăd pentru separarea şi dozarea izomerilor nitro ai hidrocarburilor aromatice, cromatografia în fază gazoasă[1, 2]. S-a experimentat această tehnică folosind Silicon 301 (Carlo Erba), suportul cel mai potrivit pentru separări de nitroderivaţi.
Punctele de fierbere diferite ale celor doi izomeri (225° pentru 2-nitro-*m*-xilen şi 245° pentru 4-nitro-*m*-xilen) au dat siguranţa unei bune separări.

Partea experimentală

Pentru separarea amestecului de 2-nitro-*m*-xilen şi 4-nitro-*m*-xilen, s-a folosit un cromatograf pentru fază gazoasă Siemens, tip Universal, cu celulă de conductibilitate termică. Lungimea coloanei a fost de 1,80 m, cu diametrul interior 6 mm. Ca umplutură s-a folosit Celita C_{22} impregnată cu 25% Silicon 301, iar ca gaz purtător hidrogen cu o presiune de 0,9 kg/cm²; temperatura coloanei 200°, iar a evaporatorului 250°.
În condiţiile stabilite, timpii de reţinere (T_R) ai celor doi componenţi sînt diferiţi (fig. 1).

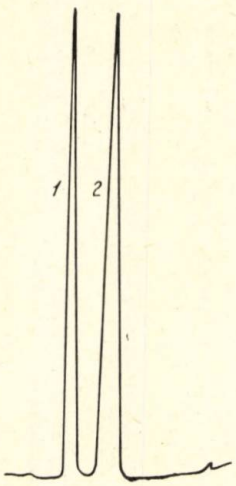


Fig. 1. Cromatograma amestecului de 2-nitro-*m*-xilen (1) şi 4-nitro-*m*-xilen (2).

T_R pentru 2-nitro-*m*-xilen = 2,40 min
T_R pentru 4-nitro-*m*-xilen = 4,20 min
Datorită faptului că materia primă conţine, pe lîngă *m*-xilen şi izomerii orto şi para, precum şi benzen, toluen, etilbenzen etc., dozarea produsului brut de la nitrare este dificilă, în condiţiile noastre de lucru apărînd 8—10 componenţi (fig. 2). Metoda a permis în aceste condiţii numai identificarea şi dozarea certă a 2-nitro-*m*-xilenului, care nu interferă cu ceilalţi componenţi.
Deoarece în producţie se îmbogăţeşte materia primă în 2-nitro-*m*-xilen — singurul component folosit în sinteza xilinei printr-o fracţionare prealabilă, analizele s-au efectuat în general pe acest produs distilat.
Dozările s-au efectuat folosind o curbă de etalonare a variaţiei înălţimii maximului în funcţie de concentraţie.

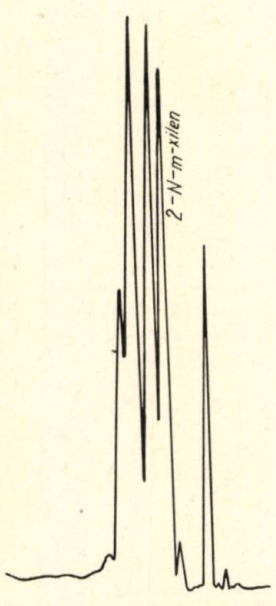


Fig. 2. Cromatograma produsului brut obţinut la nitrarea xilenului.

Concluzii

S-a stabilit o metodă de dozare a 2-nitro-*m*-xilenului şi 4-nitro-*m*-xilenului în amestec prin cromatografie în fază gazoasă.
Metoda este specifică şi cu ajutorul ei s-a putut doza 2-nitro-*m*-xilenul atît în produsul brut de la nitrare cît şi în diferitele fracţiuni de distilare.

1. Prey, V. şi Kabil, A. — J. Chromatog 8, 1962. p. 532.
2. Norman, R. D. C. — Proc. Chem. Soc. 1958, p. 151.

I. Al. Crişan şi Paula Tănase:

Analiza complexonometrică a amestecului de cupru (II) şi zinc (II)

Unul dintre amestecurile de cationi care prezintă o mare importanţă industrială este cel format din cupru (II) şi zinc (II), pentru a cărui analiză complexonometrică s-au dat pînă în prezent metode care se bazează fie pe folosirea cianurii de potasiu ca agent complexant, fie pe determinarea fotometrică a cuprului din amestec [1, 2]. În lucrarea de faţă se redă rezultatul unui scurt studiu asupra condiţiilor reducerii cuprului (II) din etilendiamintetraacetatul de cupru (II), reacţie indicată de Wagreich şi Harrow [4], cu scopul de a găsi o nouă metodă pentru analiza acestui amestec de cationi. Ca rezultat al acestui studiu, s-a reuşit să se pună la punct o metodă de analiză complexonometrică a amestecului de cupru (II) şi zinc (II) prin care se elimină atît folosirea cianurii de potasiu, cît şi determinarea instrumentală a cuprului (II). În principiu, metoda se bazează pe determinarea complexonometrică a sumei celor doi cationi, urmată de reducerea cuprului (II) la oxid de cupru (I) şi titrarea complexonului III echivalent cuprului (II) cu o soluţie de sulfat de cupru 0,02 M în prezenţă de piridilazonaftol (notat PAN).
Modul de lucru.
Soluţia care conţine 6—20 mg cupru (II) şi 5—20 mg zinc (II) în 60—80 cm³, se aduce la fierbere, se tratează cu 10 cm³ soluţie tampon de *p*H = 5 (acid acetic şi acetat de sodiu) şi cu 0,5 cm³ soluţie alcoolică 0,1% de PAN, apoi se titrează suma cupru (II) + zinc (II) cu o soluţie de complexon III 0,02 M pînă la virajul culorii de la albastru violet la galben verzui.
În continuare, soluţia se tratează cu 20 cm³ NaOH 2 N (cînd reapare culoarea violetă a complexului cupru — PAN, datorită descompunerii alcaline a etilendiamintetraacetatului de cupru) şi se aduce la fierbere. În momentul în care soluţia a început să fiarbă, se adaugă dintr-o pipetă 10 cm³ soluţie 10% de clorhidrat de hidroxilamină cînd soluţia se decolorează brusc, apoi apare un precipitat galben, care imediat se transformă într-un precipitat de culoare roşu murdar (oxid de cupru redus). Se continuă fierberea încă 1—3 min, se filtrează; se spală precipitatul, iar filtratul se aduce într-un flacon de titrare, se neutralizează cu 5 cm³ HCl concentrat, se acidulează în continuare pînă la *p*H = 1, se tamponează la *p*H = 5—6 (soluţie de acid acetic şi acetat de sodiu), se aduce din nou la fierbere, se

Tabela 1

Proba	mg cupru (II)			mg zinc (II)		
	luat	aflat	diferenţa	luat	aflat	diferenţa
1	6,21	6,10	—0,11	19,83	20,10	+0,27
2	7,45	7,38	—0,07	18,50	18,56	+0,06
3	8,69	8,64	—0,05	17,18	17,28	+0,10
4	9,93	9,90	—0,03	15,86	15,82	—0,04
5	11,17	11,15	—0,02	14,54	14,38	—0,16
6	12,42	12,07	—0,35	13,22	13,41	+0,19
7	13,66	13,86	+0,26	11,84	11,55	—0,29
8	14,70	14,82	+0,12	10,57	10,34	—0,23
9	16,14	16,00	—0,14	9,25	9,21	—0,04
10	17,38	17,33	—0,05	7,93	7,87	—0,06
11	18,63	18,60	—0,03	6,61	6,58	—0,03

mai adaugă 0,5 cm^3 soluţie alcoolică 0,1% de PAN şi se titrează complexonul III echivalent cuprului (II) din proba de analizat cu o soluţie de sulfat de cupru 0,02 M, pînă la virajul net al culorii de la verde gălbui la albastru violet.

Este important să se respecte ordinea şi momentul adăugării reactivilor.

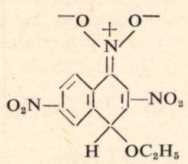
În tabelă se dau rezultatele obţinute cu această metodă la analiza unei serii de probe sintetice.

Datele din tabelă arată că metoda propusă dă rezultate corecte, în limita erorilor volumetrice obişnuite şi ea poate fi folosită cu succes în laboratoarele industriale.

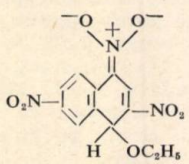
1. Flaschka, H. În: Z. Analyt. Chem. **138**, 1953, p. 332.
2. Liteanu, C. Murgu, Gh. şi Marinescu, L. În: Z. Analyt. Chem. **175**, nr. 1, 1960.
3. Liteanu, C. Crişan, I. Al. Coprean u, N. şi Badinschi, L. Stud. Univ. Babeş Bolyai, Chem. (sub tipar).
4. Wagreich, H. Harrow, B. În: Z. Analyt. Chem. **25**, 1953, p. 1 925.

La articolul „Determinarea benzenului, toluenului, naftalinei şi antracenului „Gh.Ciuhandru, apărut în revista de chimie nr.11/1968, p.697

în loc de:



se va citi:



CĂRŢI NOI

ROTKOP L. L.: **Metode statistice de cercetare pe modele electronice,** (Statisticeskie metodî issledovania naelektronnîh modeliah) Energhiia, Moscova1967, p. 216

Pentru aprecierea calităţii sistemelor de reglare industriale, folosirea metodelor statistice de analiză constituie o cale mai precisă decît cea de analiză deterministă.

Pentru elaborarea unor scheme de reglare complexe ca şi pentru identificarea proceselor industriale respective, corespunzătoare dezvoltării actuale a industriei chimice, este necesar ca să se aplice din ce în ce mai mult asemenea metode de analiză statistică şi totodată să se folosească şi modelarea electronică a sistemelor respective. Aceste probleme, deosebit de importante şi actuale ale automatizării, sînt expuse sub o formă sistematizată şi accesibilă, pentru volumul relativ redus, în lucrarea menţionată.

Aceasta conţine o introducere şi 6 capitole. După prezentarea problemei generale a modelelor probabilistice în cadrul introducerii, în capitolul 1 se prezintă diferitele tipuri de semnale întîmplătoare împreună cu schemele de principiu ale unor generatoare de semnale întîmplătoare.

Problema formării unor semnale întîmplătoare avînd o anumită funcţie de repartiţie se prezintă în capitolul 2, împreună cu schemele electronice de principiu corespunzătoare acestui scop.

În capitolul 3 se expun metodele generale de calcul cu semnale întîmplătoare şi anume funcţiile caracteristice ale unor asemenea semnale, precum şi răspunsul circuitelor electrice la semnale întîmplătoare.

Pe această bază se prezintă şi principiile metodologice ale sintezei circuitelor de formare, care constituie în fapt baza problemei modelării semnalelor întîmplătoare.

În următorul capitol se tratează metodele numerice de calcul privind semnalele întîmplătoare şi se prezintă cîteva funcţii de repartiţie mai uzuale.

Capitolul 5 conţine principiile de bază ale întocmirii modelelor probabilistice şi anume pregătirea datelor, metodele de modelare şi verificarea modelelor.

În ultimul capitol al lucrării se prezintă exemple privind utilizarea metodelor statistice de studiere pe modele electronice şi de întocmirea unor asemenea modele probabilistice.

În lucrare se indică şi o amplă bibliografie, servind la orientarea în acest domeniu foarte vast şi actual, atît pentru reglarea proceselor chimice, cît şi pentru determinarea modelelor matematice respective.

DOEBELIN, E. O.: **Sisteme de măsurare: aplicaţii şi proiectare.** *Mc. GRAW-HILL,* 1966, *p.* 743

Problemele privind măsurarea diferitelor mărimi fizice şi proiectarea sistemelor de măsurare corespunzătoare constituie în fapt unul dintre aspectele fundamentale ale realizării sistemelor industriale de automatizare concepute atît cu mijloace convenţionale, cît şi cu ajutorul calculatoarelor electronice.

În acest domeniu atît de vast, intervin probleme destul de complexe legate de tipul de aparat cel mai adecvat pentru măsurarea unor mărimi, caracteristicile statice şi dinamice ale acestuia, precum şi circuitele electronice aferente, destinate prelucrării rezultatelor măsurării şi transmisiei acestora.

Meritul fundamental al lucrării profesorului Doebelin de la Universitatea Ohio din Statele Unite este acela că a reuşit o prezentare unitară şi destul de completă a tuturor acestor probleme, lucrarea avînd totodată şi un pronunţat caracter didactic.

Materialul expus este conţinut în 13 capitole grupate la rîndul lor în trei părţi.

În prima parte (capitolele 1—3), se expun unele probleme generale. Astfel în capitolul 1 se indică domeniile tipice de aplicaţie ale sistemelor de măsurare, în capitolul al doilea, se tratează schemele funcţionale ale sistemelor de măsurare, iar în cel de al treilea capitol se prezintă performanţele generale ale acestora: caracteristicile statice şi dinamice, considerînd atît semnale deterministe, cît şi statistice, precum şi problemele legate de erorile de măsurare.

În partea a doua a lucrării se expun dispozitivele şi aparatele de măsurare specifice anumitor mărimi fizice. Astfel, capitolul 4 este destinat măsurării deplasărilor şi vitezelor de translaţie şi rotaţie, precum şi măsurării acceleraţiilor. În capitolul 5 se prezintă aparatele pentru măsurarea forţelor, a cuplurilor şi a puterii mecanice dezvoltate la un ax, iar capitolul 6 se ocupă de diferitele aparate şi metode folosite la măsurarea presiunilor din diverse domenii de variaţii.

Problemele legate de măsurarea debitelor se expun în capitolul următor, iar cele legate de măsurarea temperaturilor şi a schimburilor de căldură în capitolul 8. Ultimul capitol al celei de a doua părţi se ocupă de problemele legate de măsurarea nivelurilor, a umidităţii şi a compoziţiei chimice.

În partea a treia a lucrării se expun problemele legate de prelucrarea şi transmisia rezultatelor măsurătorilor şi anume în capitolul 10 se prezintă circuitele în punte, amplificatoarele, precum şi circuitele de calcul analogice, iar în capitolul 11 se tratează sistemele de transmisie a datelor. În ultimele două capitole se expun respectiv dispozitivele analogice şi numerice, pentru măsurarea şi indicarea presiunilor şi respectiv sistemele de control centralizat. Întregul material este de un deosebit interes pentru procesele din industria chimică, atît în scopul controlului acestora, cît şi în perspectiva unor dispozitive de calcul pentru control şi conducere, cititorii lucrării beneficiind totodată şi de expunerea deosebit de clară şi sistematizată ce o caracterizează.

NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

DEZVOLTAREA CHIMIEI FOSFORULUI PE SCARĂ INDUSTRIALĂ A CUNOSCUT ÎN ULTIMA VREME O SERIE DE REALIZĂRI LEGATE ÎN SPECIAL DE UTILIZĂRILE ACIDULUI FOSFORIC ȘI A SĂRURILOR SALE.

Fabricarea fosforului elementar se realizează în cuptoare electrice prin reducerea fosfatului tricalcic cu cărbune în prezența silicei. Puterea cuptoarelor a crescut de la 5—25 MW la 65—70 MW, iar în viitorul apropiat, chiar de 80 MW. Se utilizează din ce în ce mai mult aglomerate cu diametrul de 20—30 mm, șarja trebuind să fie cît mai uniformă pentru a se evita segregarea ei în fracțiuni grobe și fine, care să ducă la o permeabilitate diferită pentru curentul de gaze. În domeniul electrozilor s-a trecut la tipul Soderberg cu canale centrale prin care se poate face alimentarea cu o parte din șarjă în formă pulverulentă, realizîndu-se în același timp și o reducere a consumului de electrozi. S-a trecut, de asemenea, la răcirea cuvei cuptorului pentru prelungirea duratei căptușelii cuptoarelor, a cărei înlocuire necesită opriri de mai multe săptămîni, ducînd astfel la o pierdere de producție însemnată de fosfor.
Nu s-a rezolvat încă valorificarea zgurei de silicat de calciu (subprodus) la fabricarea materialelor de construcții.
Sînt în curs de încercări pentru reducerea minereului în strat fluidizat, încălzirea acestuia făcîndu-se cu un arzător de plasmă.
În domeniul fabricării acidului fosforic de concentrație mare și a acizilor polifosforici s-au realizat o serie de îmbunătățiri. Instalațiile pentru fabricarea acidului fosforic prin arderea fosforului elementar se realizează pentru capacități mari de circa 100 t/zi. La absorbția P_2O_5 se utilizează o soluție de fosfat monosodic, NaOH și Na_2CO_3, care prezintă o corosivitate redusă. Se obțin acizi polifosforici cu 75 și 84% P_2O_5. În procedeul T.V.A., flacăra de fosfor arde într-o cameră răcită cu apă, P_2O_5 reacționînd cu umiditatea din gazul de combustie pentru a forma acizi polifosforici cu catenă lungă care se depun pe pereții camerei. În felul acesta se obțin polifosfați cu formula generală $Na_{n+2}P_nO_{3+1}$.

La fabricarea tripolifosfatului de sodiu, concură pentru fabricarea acidului fosforic atît procedeul electrotermic, cît și procedeul pe cale umedă, selecția urmînd a se face pe baza prețului energiei electrice, cît și a sulfului și piritelor. La procedeul pe cale umedă care prezintă avantajul unor investiții mai mici, trebuie să se țină cont și de fabrica de acid sulfuric de capacitate corespunzătoare.
În alte procedee se prevede atacarea rocii fosfatice cu acid clorhidric rezidual de la clorurări organice și extracția acidului fosforic cu alcooli C_5-C_6 amine și amide cu catenă lungă, eteri și cicloparafine oxigenate care însă duc la prețuri mari de revenire.
Se fac de asemenea încercări pentru purificarea acidului fosforic de extracție cu schimbători de ioni.

Chimie et Industrie – Génie Chimique – august 1967.

UTILIZAREA FIBRELOR DE STICLĂ CA MATERIAL DE ARMARE TINDE SĂ SE RĂSPÎNDEASCĂ DIN CE ÎN CE MAI MULT DATORITĂ CARACTERISTICILOR SUPERIOARE ȘI COSTULUI REDUS COMPARATIV CU MATERIALE SIMILARE.

Principala problemă care urmează să fie rezolvată în scopul lărgirii utilizării lor constă în obținerea de cabluri sau fire în care monofilamentele să-și păstreze caracteristicile elementare. Încercările efectuate cu rășini rezorcină-formaldehidice au dus la rezultate satisfăcătoare.
Structura sticlei pentru fibre se bazează pe o rețetă conținînd 52—56% SiO_2, 16—25% CaO, 12—16% Al_2O_3, 8—13% B_2O_3, 0—1% K_2O și 0—6% MgO, care duce la o rețea continuă de SiO_2 în care, parte din atomii de Si sînt înlocuiți cu atomi metalici.
Componentele uscate sînt încălzite la 1.650°C, se îndepărtează gazele dizolvate și se formează perle care sînt apoi filate în fire din care se realizează cord și țesătură.
Anvelopele cu pliuri convenționale și radiale pot fi armate cu fibre de sticlă, de asemenea ele se pot utiliza la armarea curelelor trapezoidale, furtunurilor hidraulice și celor pentru radiatoarele autovehiculelor.

(Rubber World – august 1967).

Cronică

Congres internațional de coroziune metalică

Între 4 și 9 septembrie 1969 va avea loc la Amsterdam — Olanda al 4-lea congres internațional al coroziunii metalelor și al 4-lea congres al Federației europene de coroziune. Acest congres va fi organizat la Nederlands Corrosie Centrum, în colaborare cu celelalte organizații olandeze afiliate la Federația europeană de coroziune.
Programul științific al congresului are ca tematică: 1. Procesul de coroziune, cuprinzînd influențele mecanice asupra coroziunii, influența radiației atmosferică etc. 2. Protecția contra coroziunii cuprinzînd inhibitori pasivarea și protecția anodică, protecția catodică, acoperiri nemetalice organice acoperiri nemetalice anorganice acoperiri metalice etc.
Pentru toate aceste teme vor fi discutate următoarele aspecte: teorii fundamentale și cercetări științifice, metode experimentale diagnosticele cazurilor practice.
Numărul de comunicări va fi limitat la circa 100. Sînt prevăzute de asemenea opt ședințe plenare.

Consfătuire în probleme de coroziune

La a 42-a manifestare a Confederației europene de coroziune va fi organizată între 1 și 4 octombrie 1968 la Praga Consfătuirea Eurometkor de către Consiliul Central al secției Construcției de mașini a Asociației tehnico științifice cehoslovace pentru construcții de mașini și de către Institutul de stat pentru cercetări G. V. Akimov.
Tema acestei consfătuiri „Tehnica măsurării la protecția contra coroziunii" cuprinde următoarele aspecte:
1. Metode electrochimice și alte metode de măsurare fizicochimice și fizice.
2. Metode de măsurarea coroziunii pentru instalații industriale.
3. Metode de verificarea acoperirilor de protecție.
4. Controlul confecționării acoperirilor de protecție.
Concomitent cu consfătuirea se va organiza și o expoziție de instrumente de măsură pentru protecția contra coroziunii.

Săptămîna coroziunii

Între 7 și 12 octombrie 1968 se va ține la Budapesta (R. P. Ungaria) săptămîna coroziunii, ca a 41-a manifestare a Federației europene de coroziune, organizată de Asociația științifică ungară pentru construcția de mașini și de asociația chimiștilor unguri.
Programul acestei manifestări cuprinde temele:
1. Protecția contra coroziunii prin acoperiri galvanice. Oxidarea anodică.
2. Acoperiri metalice termice. Acoperiri ceramice.
3. Acoperiri și sisteme organice. Acoperiri din materiale plastice.
4. Protecția contra coroziunii la depozitare și transport.
5. Probleme teoretice cu privire la protecția contra coroziunii metalelor
Limbile oficiale sînt germana, engleza, franceza și ungară.

Coroziune și protecția contra coroziunii

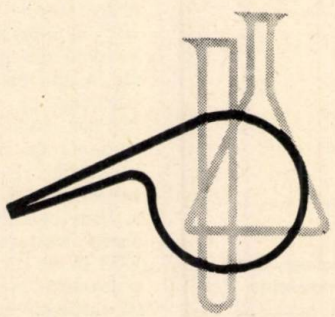
Între 15 și 16 mai 1968 va avea loc în cadrul celui de al 21-lea Congres internațional despre problema apelor organizat de Centre Belge d'étude et de Documentations des Eaux (Cebedeau) la Liège

Belgia, o consfătuire cu tema Coroziune și protecția anticorosivă.
Aceasta se înscrie ca cea de-a 43-a manifestare a Confederației europene de coroziune. Tema aleasă va fi discutată sub următoarele aspecte:
1. Acțiunea inhibitorilor asupra apelor, a unor lichide cu acțiune corosivă și vopselelor.
2. Coroziunea și protecția contra coroziunii: materiale de construcții pentru instalații de purificarea apelor reziduale, coroziunea în atmosferă umedă; coroziunea prin apa de alimentare a cazanelor; protecția contra coroziunii și materiale plastice; verificarea unor procedee de apărare contra coroziunii.
Limbile oficiale la consfătuire sînt: germana, engleza franceza și olandeza.

Aspecte ale activității depuse de secția de chimie din cadrul consiliului național al inginerilor și tehnicienilor

Dezvoltarea impetuoasă a economiei naționale sarcina introducerii tehnicii noi în toate domeniile de activitate noi, ridică problema unei dezvoltări ample corespunzătoare, a activității cadrelor tehnice în scopul promovării progresului tehnic. Pe această linie s-a axat activitatea Secției de chimie din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, care în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice a organizat în cursul anului 1967 unele manifestări tehnico-științifice care au pus în dezbaterea specialiștilor probleme de actualitate ale tehnicii.
Consfătuirea între specialiștii din chimie și agricultură cu tema: „Probleme actuale și de perspectivă privind chimizarea agriculturii" a contribuit la informarea reciprocă asupra problemelor actuale a celor două sectoare. S-au dezbătut aspecte legate de producerea și utilizarea îngrășămintelor, ierbicidelor, stimulatorilor de creștere, a produselor fitofarmaceutice, biostimulatorilor furajeri și a medicamentelor de uz veterinar. Soluționarea tuturor problemelor care privesc acțiunea de chimizare a agriculturii, necesită un volum mare de muncă tehnico-inginerească în care scop inginerii și tehnicienii trebuie să desfășoare o largă activitate de informare și cercetare.
Consfătuirea „Procese tehnologice noi pentru intensificarea producției în industria sodei" a prezentat evoluția dezvoltării industriei de sodă în țara noastră, cu date asupra producției de sodă calcinată la Ocna Mureș și Govora, elemente de tehnică nouă în industria sodei folosite în proiectele IPRAN, arderea calcarului sub gabarit, în cuptoare verticale, utilizarea tuburilor Venturi în industria sodei, fabricarea sodei grele prin procedeul chimic monohidrat și procedeul mecanic de aglomerare a sodei ordinare la presiune, diferite procedee de fabricare a clorurii de amoniu.
În cadrul consfătuirii „Tehnologii noi în problemele epurării apelor reziduale în industria chimică" s-a prezentat stadiul rezolvării problemelor de epurare a apelor reziduale în unitățile MICh, cercetări privind epurarea apelor reziduale din sectorul celulozei și hîrtie pe stația pilot de la Brăila, cercetări privind biodegradabilitatea detergenților, stadiul protecției calității apelor din R.S.R., noi orientări în epurarea biologică a apelor reziduale și tratarea nămolurilor.
Specialiștii din sectorul obținerii și prelucrării metalelor neferoase au fost prezenți la consfătuirea „Tehnologii noi în industria metalelor neferoase în Republica Socialistă România".
Tematica referatelor a cuprins problemele majore ce au trebuit să fie rezolvate la proiectarea instalațiilor pentru topirea împreună a concentratelor de plumb și zinc cît și la topirea în suspensie a concentratelor de cupru la uzinele de la Baia Mare, Zlatna, Copșa Mică, posibilitățile de extindere a procedeelor noi asupra unei game mai largi de materii prime, tehnologia și aspectele fizico-chimice ale procedeului furnal ISP. Referatele și discuțiile au cuprins realizările obținute și propuneri viitoare de îmbunătățirea procedeelor.
Una din cerințele actuale ale economiei noastre este înlocuirea metalului. Materiale plastice înlocuiesc cu succes metalul în multe sectoare de activitate printre care la țevi și profile. Ținînd seama de importanța acestei probleme, comisia de polimeri a CNIT a organizat o consfătuire cu tema: „Producerea și utilizarea țevilor și profilelor de material plastic" la Uzina de prelucrarea maselor plastice Iași. S-au arătat aspectele tehnico-economice ale producției de țevi din material plastic, sorturi de materiale plastice utilizate, comportarea țevilor din poliolefine, a țevilor cu pereți subțiri, aspecte legate de obținerea fitingurilor cu diametru mare, a amestecurilor de polimeri vinilici cu rezistență ridicată la șoc și temperatură, utilizarea profilelor speciale pentru construcții de mașini și construcții hidrotehnice, un studiu igienico-sanitar și fizico-chimic privind utilizarea conductelor din policlorură de vinil la distribuția apei potabile, utilizarea țevilor din material plastic în domeniul construcțiilor, a desecărilor și irigațiilor, a transportului apelor minerale și a gazelor naturale.
În afara acestor acțiuni de mai mare importanță și cu o mai largă participare, secția de chimie a organizat două simpozioane și o dezbatere tehnică pe o problemă de strictă specialitate.
Specialiștii din cîteva întreprinderi ale sectorului chimic și forestier s-au întîlnit pentru a discuta „Fabricarea și utilizarea adezivilor ureo-formaldehidici în industria de prelucrare a lemnului". S-a constatat o îmbunătățire a calității adezivilor existenți și obținerea de noi tipuri de adezivi care au avut o comportare corespunzătoare în combinatele de industrializarea lemnului.
La Combinatul chimic Borzești s-au prezentat referate legate de producerea, analiza de laborator, cercetarea în domeniul clorurii de vinil.
Dezbaterea tehnică cu tema „Noutăți în industria îngrășămintelor cu fosfor" a prezentat rezultatele activității de cercetare, proiectare și exploatare, privind noutățile tehnice în fabricarea îngrășămintelor cu fosfor, precum și eficiența lor în agricultură.
Manifestările tehnico-științifice arătate, s-au desfășurat în majoritate, prin activitatea comisiilor de specialitate: Comisia de chimizare a agriculturii, Comisia de metale neferoase, Comisia de tehnologia substanțelor anorganice și Comisia de polimeri.
Un rol important în desfășurarea activității tehnicoingineresti l-au avut comisiile inginerilor și tehnicienilor care au contribuit și au dezvoltat schimbul de vederi și de experiență între specialiști.

ING. R. ACTARIAN



Am reţinut pentru dumneavoastră...

Dificultăţile întîmpinate la punerea în funcţiune a unor noi instalaţii în străinătate se reflectă tot mai frecvent în publicaţiile de specialitate recente. Astfel, la instalaţia de acetilenă construită de I.C.I. după procedeul B A S F există mari greutăţi pentru atingerea parametrilor proiectaţi. După mai mult de un an de probe tehnologice se pare că nu s-a atins capacitatea proiectată de 60 000 t/an. Din datele sumare comunicate pînă în prezent rezultă că principala dificultate întîmpinată la punerea în funcţiune a acestei instalaţii, care aplică procedeul de oxidare parţială a unor fracţiuni petroliere, constă din formarea unor cantităţi foarte mari de negru de fum şi a unei cantităţi relativ reduse de acetilenă. Negrul de fum format înfundă instalaţiile şi este greu de îndepărtat. O altă serie de dificultăţi sînt legate de funcţionarea arzătoarelor. Se pare că încă nu s-a reuşit să se asigure funcţionarea simultană a celor şase arzătoare cu care este înzestrată instalaţia. Gazele rezultate trec prin separatoare de tip ciclon pentru eliminarea negrului de fum. Acestea s-au dovedit în cazul dat a fi insuficiente şi instalaţia se opreşte prin autoînfundare.

Se consideră că, faptul că B A S F exploatează propria instalaţie în condiţii relativ normale nu poate constitui un model de lucru pentru I.C.I., deoarece B A S F utilizează această instalaţie pentru fabricarea gazului de sinteză, rezultînd în paralel şi o mică cantitate de acetilenă.

Cercetările legate de punerea în funcţiune a instalaţiei I.C.I. pentru producerea acetilenei prin procedeul B A S F continuă şi în anul 1968, şi sînt axate în principal pe punerea la punct a procedeului şi eventuala adaptare a instalaţiei la îmbunătăţirile aduse.

În legătură cu greutăţile legate de punerea în funcţiune a instalaţiilor de amoniac de capacităţi mari, s-a făcut în ultimul timp o publicitate destul de mare, care, după părerea unor experţi, este cu totul nejustificată. Dintr-o statistică efectuată de firma Kellog, care a montat treisprezece instalaţii cu capacităţi variind între 750 şi 907 t/zi, rezultă următoarele durate în zile:

Amplasament	Materia primă	Capacitate, t/zi	Durata punerii în funcţiune	Durata atingerii parametrilor după punerea în funcţiune
SUA	gaze naturale	907	45	45
SUA	gaze naturale	907	114	7
SUA	gaze naturale	907	25	16
CANADA	gaze naturale	907	99	16
EUROPA	produse petroliere	880	54	*
EUROPA	produse petroliere	880	53	*
SUA	gaze naturale	907	25	18
SUA	gaze naturale	907	26	*
SUA	gaze naturale	907	67	—
EUROPA	gaze naturale	907	26	9
EUROPA	produse petroliere	880	27	—
JAPONIA	produse petroliere	750	27	20
SUA	gaze naturale	907	65	—

* Nepuse în fucţiune la capacitate maximă în momentul întocmirii situaţiei, în anul 1967.

Din analiza efectuată de furnizorul general al acestor instalaţii rezultă că sub 50% din defecţiuni sînt provocate de greşeli în prioectarea şi execuţia instalaţiei şi că peste 50% din defecţiuni provin din greşeli de exploatare ale operatorilor insuficient de bine pregătiţi. Ca urmare a acestor constatări se recomandă măsuri corespunzătoare de pregătire a personalului căruia i se încredinţează noile instalaţii, remedierea defecţiunilor de ordin constructiv fiind rezolvată cu prilejul construirii unor noi unităţi.

(Europ. Chem. News nr. 309/1968).

Tendinţele de dezvoltare ale producţiei de fenol sînt determinate pe plan mondial de tendinţele de creştere a consumului de răşini fenolice şi de posibilitatea realizării unui preţ de cost cît mai redus care să permită menţinerea poziţiei ocupate în prezent de fenol în fabricarea caprolactamei. În prezent, peste 90% din producţia mondială de fenol se obţine prin sinteză prin şase procedee diferite şi anume:

1. Prin sulfonarea benzenului, urmată de topirea alcalină a benzen-sulfonatului de sodiu. Deşi acest procedeu a pierdut în ultimii ani importanţa pe care o deţinea acum două decenii, el mai asigură astăzi aproape 15% din producţia mondială de fenol şi se menţine datorită investiţiei specifice relativ reduse pe care o necesită. Principalul dezavantaj al acestui procedeu constă în consumul ridicat de energie calorică şi de acid sulfuric şi hidroxid de sodiu.
2. Procedeul Dow, care constă în clorurarea benzenului urmată de hidroliza monoclorbenzenului cu hidroxid de sodiu. Deşi are o vechime de aproape patru decenii, acest procedeu mai asigură şi acum aproape 20% din producţia mondială de fenol. Cea mai mare instalaţie care aplică acest procedeu, amplasată în S.U.A., atinge o capacitate de 100 000 t/an. Procedeul este avantajos numai prin amplasarea unei electrolize pe aceeaşi platformă industrială cu instalaţia de fenol.
3. Procedeul Raschig — Hooker, care constă din hidroliza clorbenzenului cu aburi. Ca subproduse rezultă diclorbenzeni în proporţie de circa 10% faţă de fenol. Procedeul devine economic numai în instalaţii de capacităţi mari.
4. Procedeul prin cumen, care a cunoscut o dezvoltare foarte rapidă în ultimii ani şi care asigură astăzi peste 50% din producţia mondială de fenol. Cu ajutorul acestui procedeu se realizează astăzi peste 60% din producţia europeană de fenol şi circa o treime din producţia S.U.A. Principalul avantaj al acestui procedeu constă în faptul că în paralel cu o tonă de fenol se obţin şi 0,6 t acetonă, a cărei valorificare permite reducerea preţului fenolului în medie cu peste 20% în comparaţie cu procedeele descrise anterior. În prezent, în lume sînt peste 20 de instalaţii care aplică acest procedeu, iar în anii care urmează, majoritatea instalaţiilor noi se preconizează a folosi acest procedeu.
5. Prin oxidarea benzenului sau a ciclohexanului cu aer în prezenţă de catalizatori. Randamentele mici obţinute şi posibilităţile restrînse de utilizare ale difenilului rezultat ca subprodus fac ca acest procedeu să aibă o utilizare restrînsă.
6. Prin oxidarea toluenului la acid benzoic, urmată de oxidarea acestuia la fenol. Aplicat pentru prima dată în anul 1955 în S.U.A., acest procedeu a fost extins recent în Olanda şi Canada. Acest procedeu prezintă interes numai în ipoteza că toluenul este mai ieftin decît benzenul.

În premisa că prețul de cost al materiilor prime prin procedeele enumerate mai sus este în dolari/tonă 25 pentru benzen, 19 pentru toluen, 30 pentru ciclohexan și 15 pentru propilenă, prețul de cost al tonei de fenol realizat prin fiecare dintre procedeele enumerate este indicat în tabela de mai jos:

	Procedeul						
	Sulfonare	Clorurare	Raschig	Cumen	Benzen	Ciclohexan	Toluen
Materii prime	72,3	73,5	25,0	53,3	24,8	36,0	28,4
Utilități	7,1	2,4	12,3	11,7	20,4	14,6	15,0
Manoperă	12,6	7,0	8,4	7,2		5,9	5,6
Amortizări	4,7	3,9	11,3	9,5	6,3	9,8	9,5
Cost total	96,7	86,8	57,1	63,7	51,5	66,3	59,5
Recuperarea subproduselor	15,2	8,5	—	18,0	—	4,5	—
Cost final $/t	81,7	78,3	57,1	45,7	51,5	61,8	59,5

Investiția specifică variază în funcție de procedeu și capacitatea de producție în dolari pe tonă an, după cum urmează:

Capacitate de producție	Procedeu	Investiție specifică, $ t/an
5 000	cumen	700
10 000	cumen	570
15 000	cumen	505
5 000	clorurare	720
10 000	clorurare	600
15 000	clorurare	535
5 000	sulfonare	480
10 000	sulfonare	310
15 000	sulfonare	256

Producția mondială de fenol depășește 1 600 000 t, indicele anual de creștere fiind în medie de 5%, pentru anii care urmează. În țările din Vestul Europei, principalii consumatori în perioada 1964 — 1975, precum și indicii de creștere anuali de consum prezumați pentru anii 1970 și 1975 sînt următorii:

Utilizări	Consum, mii t			Creșterea anuală, %	
	1964	1970	1975	pînă în 1970	pînă în 1975
Rășini fenolice	180	238	273	5,0	4,0
Alchilfenoli	40	35	35	negativ	negativ
Caprolactamă	30	60	80	12,0	9,0
Acid adipic	25	50	65	12,0	9,0
Bisfenol A	20	45	94	15,0	15,0
Rafinarea petrolului	15	20	23	5,0	4,0
Plastifianți	20	25	31	4,0	4,0
Pesticide	10	12	14	3,0	3,0
Diverse	51	45	55	negativ	2,5
Total	391	530	670	5,1	5,0

(R. Rickles: „Future Europ. Chem. Growth Patterns")

Dezvoltarea producției de utilaje pentru industria chimică constituie o premiză de bază pentru dezvoltarea capacităților de producție a produselor chimice. În U.R.S.S. producția de utilaje pentru industria chimică exprimată în mil. ruble, a crescut de la 224 în anul 1960 la 384 în anul 1965, respectiv 416 în 1966. În primul semestru al anului 1967, volumul acestei producții a atins 208 mil. ruble. Pentru acoperirea necesarului de utilaje aferente instalațiilor noi, U.R.S.S. a importat în perioada 1960 — 1965 utilaje pentru industria chimică în valoare de 1 067,1 mil. ruble, din care, din R.S. Cehoslovacă în valoare de 222,3 mil. ruble, din R.D. Germană în valoare de 109 mil. ruble, din R.P. Ungară în valoare de 34,1 mil ruble și din R.P. Polonă în valoare de 16,4 mil. ruble.

În aceeași perioadă exportul de instalații și utilaje pentru industria chimică din Republica Federală a Germaniei pentru U.R.S.S. a atins 150,4 mil. ruble, cel din Anglia 181,6 mil. ruble, cel din Italia 106,6 mil. ruble, cel din Franța 77,3 mil. ruble, iar cel din Japonia 37,3 mil. ruble.

În R.P. Polonă producția de utilaje și instalații pentru industria chimică este în continuă dezvoltare. Volumul exportului

	Instalații			Utilaje		
	1964	1965	1966	1964	1965	1966
Export total	35,1	34,9	38,9	7,2	9,6	10,4
din care:						
U.R.S.S.	10,9	25,5	28,7	3,9	5,3	3,8
Turcia	4,8	1,9	3,7	—	—	—
R. P. Bulgaria	—	0,1	2,0	1,6	1,9	2,1
Import total	40,6	48,9	149,3	38,9	46,5	30,7
din care:						
Austria	—	9,5	71,7	0,4	0,6	1,9
Anglia	2,6	7,9	52,0	9,7	10,2	5,5
Italia	3,4	1,2	0,5	1,1	2,0	3,1
R.F. a Germaniei	0,2	—	—	4,9	6,8	2,8
U.R.S.S.	7,9	1,6	12,8	10,3	12,9	2,2
R.S. Cehoslovacă	22,0	22,5	7,3	3,1	4,1	6,9

și al importului exprimat în milioane zloți-valută este indicat în tabela de mai jos, pentru perioada 1964—1966.

Pentru perioada 1966—1970, R.P. Polonă a încheiat contacte de livrare către U.R.S.S. a circa 100 de instalații complete care cuprind printre altele, fabrici de acid sulfuric din pirită și din sulf, fabrici pentru îngrășăminte, pentru rășini fenolice, polistiren și anhidridă ftalică. Pentru realizarea acestei furnituri, în R.P.Polonă se desfășoară în prezent un amplu program de dezvoltare a capacităților de producție a uzinelor constructoare de utilaje pentru industria chimică. Producția acestora va crește dela 65 000 t în anul 1966, la 132 000 t în anul 1970. Necesarul intern de utilaje pentru industria chimică din R.P. Polonă este estimat pentru perioada 1966—1970 la 330 000 t. Acest necesar se apreciază că va fi acoperit din producția internă în proporție de 2/3 ca tonaj și 47% valoric, recurgîndu-se la import pentru 1/3 ca tonaj și 53% valoric. Aceste diferențe dintre proporția în greutate și cea în valori se datoresc faptului că anumite tipuri de utilaje cu un grad de tehnicitate avansată și la a căror realizare intervine un consum mai mare de manoperă decît de material, se procură din import. Acest fapt rezultă și din comparația prețurilor tonei de utilaj importat și exportat în 1966. Astfel, în timp ce prețul mediu al tonei de utilaj pentru industria

chimică a atins la export 9 000 zloţi valută, preţul mediu al tonei de utilaj importat a atins în acelaşi an 19 500 zloţi valută. În anii care urmează, prin dezvoltarea producţiei de utilaje pentru industria chimică se prevede asimilarea majorităţii instalaţiilor pentru fabricarea unor produse chimice uzuale, urmînd să se recurgă la importul de instalaţii numai pentru produse cu tehnologii speciale. Printre acestea, se enumeră următoarele:

Denumirea produsului	Capacitatea de producţie	Perioada de realizare
Toluendiamină	8 000	1968—1969
Isocianaţi	10 000	1968—1970
Clorură de alil	12 500	1970—1971
Epiclorhidrină	10 000	1970—1971
Glicerină	6 000	1971—1972
Oxid de propilenă	14 000	1968—1970
Propilen-glicol	5 000	1969—1970
Poliesteri	10 000	1970—1971

Valoarea investiţiilor afectată dezvoltării industriei chimice poloneze în perioada 1966—1970 este de 73 miliarde zloţi, faţă de 45 miliarde zloţi în perioada 1961—1965. În actualul cincinal, din volumul total al investiţiilor pentru industria chimică, circa 25% este afectat dezvoltării industriei de îngrăşăminte şi substanţe fitofarmaceutice, 14% dezvoltării industriei de mase plastice, 10% industriei de fibre sintetice, 9,5% industriei de sinteză organică şi 4% industriei de coloranţi.

În R.S. Cehoslovacă, producţia de utilaje pentru industria chimică a atins în anul 1965 82 400 t cu o valoare de 1,3 miliarde coroane, iar importul de utilaje a atins în acelaşi an circa 120 mil. coroane, adică sub 10% din valoarea producţiei. În anul 1965, R.S. Cehoslovacă a importat utilaje din Republica Federală a Germaniei în valoare de 31,4 mil. coroane, din Austria în valoare de 34,7 mil. coroane, din Anglia în valoare de 7,9 mil. coroane, din U.R.S.S. în valoare de 11 mil. coroane, din R.D. Germană în valoare de 18 mil. coroane, din R.P.Ungară în valoare de 4,6 mil. coroane şi din Suedia în valoare de 4,4 mil. coroane.

În perioada 1966—1970, R.S. Cehoslovacă va livra Uniunii Sovietice circa 80 de instalaţii complete printre care figurează instalaţii pentru obţinerea îngrăşămintelor azotoase, pentru fibre sintetice şi pentru industria petrochimică.

O dezvoltare rapidă a producţiei de utilaje şi instalaţii pentru industria chimică a avut loc în ultimii ani şi în R.D. Germană. Producţia de utilaje pentru industria chimică a atins în anul 1966, 432 mil mărci R.D.G., marcînd o creştere de 18% în comparaţie cu anul 1965. Exportul de utilaje exprimat în milioane mărci valută a atins în perioada 1961—1966, 441,9 pentru U.R.S.S., 102,9 pentru R.P.Polonă şi 54,5 pentru R.S.Cehoslovacă. În perioada 1966—1970, R.D. Germană va livra Uniunii Sovietice circa 100 de instalaţii complete pentru industria chimică. Ca urmare a acestei comenzi, în prezent capacitatea de producţie a uzinelor constructoare de utilaje se dezvoltă considerabil.

La nivelul anului 1970, se prevede ca producţia industriei constructoare de utilaje pentru industria chimică să fie repartizată astfel: 47,5% să fie destinată industriei chimice proprii, 44% destinată exportului pentru U.R.S.S. şi 8,5% destinată exportului pentru alte ţări. În cadrul acţiunii de specializare a industriei constructoare de utilaje se prevede profilarea uzinelor de la Magdeburg pe instalaţii petrochimice, a celor de la Leipzig pe instalaţii pentru industria organică de bază, plastifianţi, coloranţi, lacuri şi produse auxiliare pentru industria textilă iar celor de la Erfurt pentru materiale plastice. Pentru utilajele de dimensiuni mai mici necesare staţiilor pilot este prevăzută specializarea uzinei Excelsior de la Heidenau. Importul de utilaje pentru industria chimică a atins în anul 1966, 80 mil mărci (R.F.a Germaniei), din care utilaje în valoare de 40 mil mărci (R.F.a Germaniei) s-au importat din Anglia şi utilaje în valoare de 37 mil mărci (R.F. a Germaniei) s-au importat din R.F. a Germaniei.

În R.P. Ungară, ca urmare a necesităţilor interne, şi a comenzilor de utilaje pentru export, industria constructoare de utilaje pentru industria chimică se dezvoltă într-un ritm susţinut. În cadrul comenzilor pentru export, R.P. Ungară a contractat pentru perioada 1966—1970 livrarea către U.R.S.S. a 40 de instalaţii complete, din care 3 instalaţii pentru industria de coloranţi şi două instalaţii pentru fabricarea răşinilor pe bază de uree, avînd fiecare o capacitate de producţie de 60 000 t/an au fost livrate în cursul anului trecut. În curs de livrare se află o instalaţie pentru producerea plastifianţilor cu o capacitate de producţie de 30 000 t/an.

Dintre ţările constructoare de utilaje pentru industria chimică din vestul Europei, cele care au avut un export mai mare în ţările socialiste sînt R.F. a Germaniei şi Anglia. Din exportul total de utilaje pentru industria chimică a R.F. a Germaniei care a atins 746 mil mărci în anul 1966, 19% respectiv 145 mil mărci a reptrezentat exportul pentru ţările socialiste. În primul semestru al anului 1967, dintr-un volum total de export de 399 mil mărci, 24% respectiv 97 de mil de mărci a reprezentat exportul pentru ţările socialiste. Din exportul britanic de utilaje şi instalaţii pentru industria chimică, se estimează că aproximativ 20% este destinat ţărilor socialiste. În perspectivă volumul exportului de utilaje şi instalaţii pentru industria chimică din ţările din vestul Europei către ţările socialiste va scade ca urmare a dezvoltării unei industrii proprii constructoare de utilaje în aceste ţări, la nivelul cerut de dezvoltarea industriei chimice.

(Chem. Ing. Techn. nr. 1 + 2/1968).

Costul lucrărilor de inginerie la realizarea unor noi instalaţii pentru industria chimică ocupă o pondere importantă în efortul de investiţii afectat acestei ramuri. Dacă prin costul lucrărilor de inginerie se înţeleg toate celelalte cheltuieli în afara costului utilajelor, agregatelor şi reţelelor, al montajului acestora şi al construcţiilor aferente noilor instalaţii, costul lucrărilor de inginerie reprezintă următoarele procente din costul total al instalaţiilor:

S.U.A.	11,3%
Anglia	15,7%
Italia	13,2%
Canada	14,9%
Brazilia	10,7%
India	12,7%
Mexic	4,8%

Productivitatea muncii variază în acest domeniu de activitate, conform unor studii recente, de la o ţară la alta. Dacă se ia ca etalon de comparaţie productivitatea muncii în lucrările de inginerie din S.U.A.=100, productivitatea muncii în alte ţări este următoarea: Canada 85, Anglia 62, Franţa 56, R.F. a Germaniei 56, Italia 56, Japonia 53, Australia 70, Mexic 40, Brazilia 36.

În ceea ce priveşte costul proiectării propriu-zise a unei instalaţii, în S.U.A. — pe baza experienţei acumulate — acesta se determină în funcţie de numărul de grupe de utilaje tehnologice similare din schema tehnologică a unei instalaţii, considerînd că necesarul de ore-om de proiectare pentru o singură grupă de utilaje variază între 225 şi 275. Astfel, la proiectarea unei instalaţii de amoniac cu o capacitate de producţie de 1000 t/zi, care este alcătuită din 180 grupe principale de utilaje, volumul de muncă este de 180×275 respectiv 49 500 de ore-om. La o instalaţie similară însă, cu o capacitate de producţie de numai 100 t/zi, necesarul de ore-om de proiectare este în mod corespunzător de 180×225 respectiv 40 500 ore-om. Manopera de proiectare a unei instalaţii de metanol care cuprinde 150 grupe de instalaţii a 250 ore pe grupă, atinge 37 500 ore om.

Costul orei de proiectare în S.U.A. variază în funcţie de experienţa acumulată de organizaţia de proiectare şi de complexitatea instalaţiei proiectate. În medie se consideră că pentru o oră de proiectare, costurile directe ating 13,89 dolari. Din

această sumă, 6,26 dolari reprezintă salariile proiectanţilor şi ale desenatorilor, 0,74 dolari salariile experţilor, 1,35 dolari salariile activităţii de conducere şi coordonare, 0,81 dolari salariile calculatorilor, 0,27 dolari salariile afectate activităţii de control, 0,62 dolari salariile afectate activităţii de aprovizionare şi 0,54 dolari salariile afectate asistenţei tehnice de pe şantiere. În afara acestor cheltuieli care însumează 12,12 dolari pe oră, mai apar cheltuieli de circa 1,77 dolari pe oră pentru multiplicări, comunicaţii şi deplasări. La aceste cheltuieli directe se mai adaugă pentru determinarea costului total al orei de proiectare o serie de cheltuieli indirecte alcătuite din activitatea de contractare, de standardizare, de experimentare a unor parametri, chirii etc., care toate împreună însumează circa 15,7 dolari pe oră, aşa încît costul total al orei de proiectare atinge 29,6 dolari. În aceste valori nu sînt cuprinse costul machetelor, care variază în limite foarte largi în funcţie de complexitatea şi destinaţia acestora. În general, în cazul instalaţiilor chimice se practică trei mărimi de machete:

— o machetă de principiu la scara 1:100, în care sînt reproduse numai elementele tehnologice principale ale instalaţiei şi conductele tehnologice principale. Această machetă este utilizată la analiza fluxului tehnologic şi a condiţiilor de exploatare şi reparaţii;

— o machetă de lucru la scara 1:30 pînă la 1:50 în care sînt reprezentate toate utilajele, toate construcţiile metalice şi din beton, conductele din oţeluri speciale sau metale şi aliaje neferoase, conductele ce sînt supuse la temperaturi ridicate sau foarte coborîte, precum şi toate conductele cu diametre mai mari de 450 mm;

— o machetă completă la scara 1:20, în care sînt indicate toate conductele, inclusiv cele din oţel carbon cu diametre de peste 50 mm, precum şi aparatele de măsură şi control, echipamentul electric etc. Cu ajutorul acestei machete se determină amplasarea optimă a conductelor în concordanţă cu construcţia metalică şi pozarea optimă a armăturilor şi a aparatelor de măsură şi control, în vederea exploatării şi reparaţiei acestora în condiţii cît mai bune. Execuţia după machete, deşi nu este unanim însuşită, a luat o extindere în ultimii ani, cea mai mare machetă realizată pînă acum fiind considerată cea executată de firma Union Carbide pentru o instalaţie de etilenă de 542 000 t/an. La execuţia acestei machete la care coloanele, de pildă, ajung la înălţimea de 3 m, s-au cheltuit circa 13 000 ore.

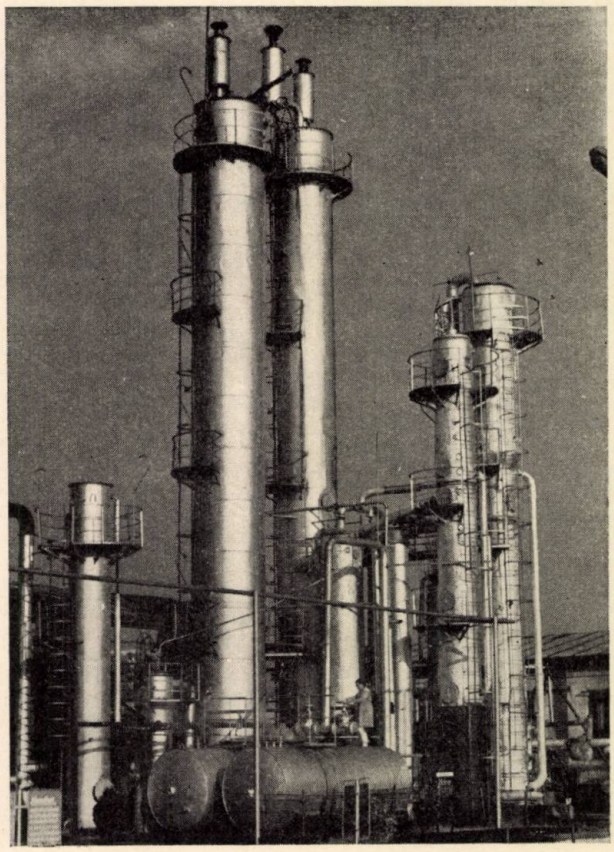
În structura activităţii de proiectare pentru industria chimică din S.U.A., activitatea legată de întocmirea desenelor ocupă o pondere importantă, ajungînd uneori pînă la 50% din costurile directe de proiectare. În vederea reducerii acestor cheltuieli, s-a extins rapid în ultimii ani utilizarea calculatoarelor electronice digitale în activitatea de proiectare, obţinîndu-se rezultate foarte eficiente din punct de vedere economic. Astfel, calculul unei coloane de rectificare complicate, care prin metodele obişnuite durează 2—3 săptămîni, se realizează cu ajutorul unui calculator digital în cîteva minute, în 20—30 de variante. Un efect economic important în reducerea costului proiectării se obţine prin folosirea calculatoarelor digitale la întocmirea schemelor izometrice ale reţelelor de conducte ale instalaţiilor proiectate. În general, pentru o instalaţie de complexitate şi mărirme medie se consideră că sînt necesare 600 de astfel de scheme, durata întocmirii unei singure scheme fiind în medie de 16 ore-om. Întocmirea unei scheme cu ajutorul calculatoarelor electronice se reduce la 2 ore-om, durată în care se include şi programarea şi verificarea maşinii. Cu ajutorul calculatoarelor electronice se determină nu numai poziţia conductelor, ci şi lungimea şi diametrul optim, precum şi amplasarea raţională a armăturilor.

Firma Badger, care aplică de peste trei ani calculatoarele electronice în proiectarea instalaţiilor chimice şi petrochimice, a realizat proiectele necesare unui complex petrochimic ce se construieşte la Sarnia în provincia Ontario — Canada numai pe această cale. În afara calculelor funcţionale şi de rezistenţă ale utilajelor, precum şi în afara determinării traseelor de conducte, această firmă foloseşte calculatoarele electronice digitale în toate calculele legate de amplasarea optimă a schimbătoarelor de căldură, a reactoarelor, a filtrelor, a aparatelor de măsură şi control, precum şi pentru calculul fundaţiilor.

Rezultatele pozitive obţinute prin folosirea calculatoarelor electronice în activitatea de proiectare a determinat ca în anul trecut 86% din numărul organizaţiilor de proiectare din S.U.A. să utilizeze astfel de maşini. Cu ajutorul acestora se determină şi optimizarea condiţiilor de funcţionare ale instalaţiilor proiectate, precum şi durata optimă a realizării investiţiei, folosind metoda drumului critic. De asemenea, cu ajutorul aceloraşi maşini de calcul se realizează şi programarea forţei de muncă necesară exploatării noilor instalaţii.

BIKI 1—1968

COMENTATOR



Fabrica „Sinteza"-Oradea.
Instalaţia de captare
şi spălare CO_2

◇ ◇ ◇ ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ◇ ◇ ◇

O nouă linie tehnologică

La Combinatul chimic din Tîrnăveni se află în construcție o nouă linie tehnologică pentru fabricarea bicromatului de sodiu, produs cu largi utilizări în tăbăcării și în industria pigmenților. Prin intrarea în funcțiune a acestei linii, capacitatea de producție a instalațiilor pentru fabricarea bicromatului de sodiu se va dubla. Tot aici se fac pregătiri în vederea construirii celei de-a 5-a instalații de preparare a carbidului. Conform proiectelor, noua instalație va determina o sporire a actualei capacități cu 59 000 t/an.

Capacități de producție sporite

La secția electroliză cu diafragmă din cadrul Combinatului chimic Borzești, se desfășoară în prezent o activitate continuă pentru mărirea capacității de producție cu 10 000 t leșii electrolitice pe an, față de capacitatea proiectată inițial. La aceasta vor contribui îmbunătățirile aduse procesului tehnologic prin înlocuirea redresorilor pe bază de vapori cu mercur cu redresori cu siliciu care vor avea un randament de 97—98 % față de 80—90 % al celor existenți. De asemenea, un loc important în buna funcționare a instalațiilor și respectiv la mărirea capacității de producție îl va ocupa montarea și punerea în funcțiune a 14 celule de electroliză, precum și ridicarea intensității de lucru la peste 23 KA.

Realizări și perspective la fabrica „Terapia" Cluj

Prin măsurile luate în anul 1967, la fabrica «Terapia» din Cluj, pe linia organizării științifice a producției și a muncii, s-au realizat economii la prețul de cost în valoare de 150 000 lei/t. Pentru anul acesta se prevede o depășire substanțială a capacităților de producție într-un număr însemnat de sectoare. Astfel, capacitatea de producție va crește la cloramfenicol; la hidrazida acidului izonicotinic; la napoton și la calciu gluconic.
În fabrică s-au întocmit studii pentru perfectionarea unor tehnologii de fabricație. Prin modificarea fazei de transpoziție la produsul cloramfenicol se va realiza o reducere a prețului de cost de 15 000 lei/t, precum și îmbunătățirea vizibilă a calității produsului intermediar. Elaborarea unei noi tehnologii pentru sinteza tiouracilului, va avea mare influență asupra prețului de cost, concretizată în reducerea acestuia cu 50 lei/kg. Experimentarea tehnologiei de obținere a glucozei pentru injecții (anhidre) — produs nou, obținerea materiei prime de bază pentru o gamă largă de produse din clasa hormonilor steroizi — se înscriu de asemenea printre obiectivele anului 1968 la această fabrică.

Procedeu tehnologic îmbunătățit de fabricarea sulfoaluminatului de calciu

Alumina de Oradea își găsește noi întrebuințări. Folosind caracteristicile ei tehnice, un colectiv de specialiști de la Combinatul chimic din Tîrnăveni, a definitivat un procedeu tehnologic îmbunătățit de fabricarea sulfoaluminatului de calciu, produs cu largi utilizări în industria hîrtiei. Culoarea sa albă este aproape pură, fapt care contribuie la realizarea unei hîrtii de calitate superioară. Sulfoaluminatul de calciu realizat la Tîrnăveni atinge nivelul celor mai bune produse similare existente pe piața externă.

Un nou degresant chimic

La Uzina chimică din Valea Călugărească a început fabricarea pe scară industrială a unui nou degresant. Obținut în laboratorul uzinei el a trecut cu succes experimentările făcute la Uzinele de tractoare și cele de autocamioane de la Brașov. Noul produs își găsește utilizarea în întreprinderile constructoare de mașini și de reparații auto, la curățarea pieselor metalice înainte ca acestea să fie vopsite, cromate sau nicheltate. Realizat la un preț de cost mai redus decît alte produse similare importate, prin efectele sale degresantul românesc se dovedește superior acestora.

O nouă secție la U.S.A.S. Năvodari

La Uzina de superfosfat și acid sulfuric din Năvodari, s-a construit o nouă secție: secția pentru producerea fluorurei de aluminiu. Instalațiile acesteia, mecanizate și automatizate, asigură o producție anuală de 3 000 t de fluorură de aluminiu, destinată fabricării aluminiului la combinatul de la Slatina.
În cadrul noii secții, s-a construit și o stație pentru neutralizarea apelor reziduale rezultate în timpul procesului tehnologic de fabricație, precum și spații pentru depozitarea materiilor prime și produsului finit.

Noutăți din industria de medicamente

În prezent, industria noastră chimico-farmaceutică produce peste 1 900 de sortimente de medicamente și substanțe medicamentoase, a căror gamă sporește an de an. Amintim doar cîteva din cele 60 de produse fabricate în anul trecut: Prednison și Prednisolon — hormoni sterioizi și biosinteză; Solvocilin — înlocuitor al Reverinului — derivat de tetraciclină; Nfrix— comprimate — diuretic; Moruat de sodiu fiole — antivaricos; Lanatozid C — drajeuri și fiole — cardiovascular; acid iodopanoic — produs de contrast pentru radiografii.
Au fost lansate, de asemenea, în producție medicamente cu noi forme de administrare ca: Vitamina C granule efervescente care avînd un gust plăcut poate fi luată de copii în special sub formă de limonată. În continuare, pentru anul 1968, această gamă va fi lărgită cuprinzînd și alte sortimente cu valoare terapeutică, așa cum este de pildă aspirina. Se va trece și la prepararea comprimatelor efervescente cum este calciul gluconic cu ciocolată. De altfel, producția înscrisă în planul acestui an va asigura noi sortimente din grupa antibioticelor denumite Ampicilin și Griseofulvin și a ganglioplegicelor — Levomepromazin — cunoscut sub denumirea de «Nonazin». Amintim și noile medicamente împotriva tuberculozei printre care se numără Pirazinamidul — comprimate.
Un avînt fără precedent a luat în ultimii ani și fabricarea produselor destinate sectorului de creștere a animalelor. Numărul acestora a ajuns astăzi la 170. Numai anul trecut au primit aviz terapeutic aproape 20 de produse dintre care amintim: Bioferanul, complex injectabil de fier dextran, complexul de furoxon cu cloramfenicol pentru combaterea enteropatiilor la tineretul porcin; Solvocilin uleios injectabil — antibiotic; numeroase complexe de vitamine și unguente. Atrag atenția, de asemenea, două produse cocci diostatice pentru combaterea eficientă a coccidiozei la puii de păsări pînă la două luni, gamaglobulina de tip bovin pentru combaterea unor afecțiuni grave, un unguent pe bază de hormoni corticosteroizi pentru tratamentul plăgilor, Solvocilin pulbere injectabilă care va înlocui tetracilcina injectabilă.
Anul acesta, urmează să intre în producție în acest sector o serie de obiective noi. Este vorba în primul rînd despre secția de condiționare a biostimulatorilor furajeri de la Uzina de medicamente București. Aici se vor produce șapte sortimente de vamixuri, cum sînt numite aceste produse biostimulatoare cu o capacitate anuală de 16 500 t. Ele sînt creația cercetătorilor din industria chimico-farmaceutică care au obținut de altfel și alte succese în realizarea de noi produse care urmează să intre în fabricație în noile unități în construcție. La fabrica de antibiotice Iași, de exemplu, va intra în probe tehnologice instalația pentru fabricarea produselor: Bevitex — vitamina B_{12} furajeră; Flavofurin — vitamina B_2 furajeră; Tetraxin — tetraciclină furajeră. La fabrica «Terapia» Cluj va începe să producă secția de Pantotenat de calciu racemic — biostimulator pentru condiționarea furajelor. Este interesant cum și alte unități din afara rețelei industriei de medicamente sprijină producția acestui sector. Astfel, Combinatul petrochimic Ploiești va produce anul acesta colina clorhidrică, iar Combinatul chimic Craiova acidul pantotenic.

INFORMAȚII ECONOMICE

Investițiile în industria chimică a Uniunii Sovietice au crescut de la 455 mil. ruble în 1958 la 1 924 mil. în 1965, iar în perioada planului de cinci ani 1966—1970 vor fi de aproximativ 2 900 mil. ruble.
Producția în U.R.S.S. a principalelor produse chimice este următoarea: (în mii t)

	1958	1965	1970
Acid sulfuric	4 803	8 528	—
Sodă calcinată	1 692	2 871	—
Sodă caustică 92%	709	1 303	—
Îngrășăminte minerale	12 419	31 253	62 000—65 000
Coloranți sintetici direcți	43	41	—
cadă	1,5	3,3	—
pentru fibre sintetice	85	627	—
Rășini, mat. plastice	237	801	2 100—2 300
Fibre chimice artificiale	153	380	800
Fibre chimice sintetice	13	78	—
Substanțe fitofarmaceutice	44	198	455

★

Comisia de Energie Atomică a Indiei a propus utilizarea la scară industrială a energiei atomice la fabricarea îngrășămintelor. În acest scop s-a înființat o grupă de lucru care studiază posibilitățile tehnice și economice de fabricarea amoniacului prin electroliza apei cu utilizarea azotului atmosferic, în diferitele regiuni ale Indiei.

★

Un nou procedeu de fabricare a nitrofosfaților fără utilizarea acidului sulfuric sau fosforic a fost pus la punct de firma americană Chemico. Nu sînt cunoscute detalii referitoare la tehnologie. Se știe numai că roca fosfatică este solubilizată cu acid azotic și că rezultă două produse separate, azotat de amoniu și nitrofosfați, care conțin două părți P_2O_5 pentru fiecare procent de azot. Sînt în curs tratative cu diferite firme privind achiziționarea patentului în vederea industrializării.

★

La Huston — Texas a fost dată de curînd în funcțiune una din cele mai mari fabrici de acid sulfuric din lume de capacitate 2 000 t/zi acid 100%, proiectată și construită de Wellman Lord.

★

Firma Shell a construit în apropiere de Molule — Alab o fabrică care a costat multe milioane de dolari, pentru producerea pesticidului Gardona, care va intra în funcțiune la începutul anului 1968. Pesticidul Gardona bazat pe 2 clor 1 (2, 4, 5-triclorofenil) vinildimetilfosfat este folosit cu succes la combaterea dăunătorilor livezilor.

★

În ultimul an aproximativ 30 000 t de materiale plastice, reprezentînd 3% din producția totală, au fost folosite în Anglia în agricultură.
În Italia în același scop, au fost utilizate 80 000 t, în timp ce în Franța acestea nu au depășit 9 000 t. Astfel peste 20 tipuri de materiale plastice sînt folosite în agricultură în mai mult de 170 situații, ca de exemplu: depozitarea, transportarea și împrăștierea îngrășămintelor și insectofungicidelor, irigații, conservarea și depozitarea produselor alimentare, în echipamentul agricol, etc.

★

În India, în partea de nord în regiunea Punjab, a început construirea unei fabrici de sodă caustică și clor de capacitate 7 600 t/an respectiv 6 600 t.
Proiectarea, construcția și echipamentul necesar va fi livrat de firma Krebs și costă 2 mil dolari.
Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1969.
Procedeul utilizat este cel cu celulă cu diafragmă de azbest, anod de grafit și catod de fier și lucrează cu densitate mare de curent.
Aceasta este cea de a doua fabrică de acest fel, construită de aceeași firmă, prima fiind intrată de curînd în funcțiune la Uttar Pradesh.

★

O nouă fabrică pentru obținerea anhidridei ftalice și a plastifianților a început a produce în Columbia. Capacitatea anuală este de 1 800 t anhidridă ftalică și 1 300 t plastifianți.

★

Industria chimică poloneză s-a dezvoltat rapid în ultimii ani. În 1966 a fost inițiată fabricarea a peste 300 produse sau grupe de produse. Dintre acestea cele mai importante sînt: polietilena, coloranții sintetici, pigmenți pentru textile și rășini poliamidice, peste 53 reactivi, fibre poliamidice, produse farmaceutice și detergenți. În perioada 1961—1965, au fost produse industrial peste 900 produse, în momentul de față fiind în funcțiune peste 150 combinate. Capacitatea de producție a crescut cu 500% față de înaintea celui de al doilea război mondial. În primele șase luni ale anului 1967 s-au produs:

Acid sulfuric 100%	592 400 t
Carbonat de sodiu 98%	320 000 t
Sodă caustică	131 700 t
Amoniac	399 400 t
Îngrășăminte cu azot (N)	286 200 t
Îngrășăminte fosfatice (P_2O_5)	192 000 t
Fibre sintetice	58 000 t
Materiale plastice	74 200 t

Față de aceeași perioadă a anului 1966, producția de amoniac a crescut cu 37%, a îngrășămintelor cu azot cu 30%, a fibrelor sintetice cu 24%, iar a materiilor plastice cu 16%.
Un mare complex petrochimic a fost construit la Plock, cu o capacitate de rafinare de 2 mil t/an urmînd a se mări pînă la 9 mil. t.
Combinatul de îngrășăminte complexe de la Pulawy unul din cel mai mare din Europa. Producția de sulf în ultimul an a totalizat 500 000 t, urmînd să ajungă în 1970 la 1 mil.

★

O importantă unitate de anhidridă carbonică a fost dată de curînd în funcțiune, la rafinăria de la Filadelfia. Construcția a început cu un an în urmă, capacitatea de producție fiind de 200 000 t/an CO_2.
Ca materie primă se folosesc gazele obținute ca sub produs la un generator de hidrogen.
Produsul finit rezultat sub formă lichefiată se folosește la obținerea zăpezii carbonice, a băuturilor nealcoolice precum și în diferite scopuri industriale.

★

În regiunea Osaka — Japonia a început construirea unei fabrici ce va produce 120 000 t/an clorură de vinil, după noul procedeu american de oxiclorurare Stauffer.

★

În Anglia pe plaftorma industrială de la Ardeer a început construirea unei instalații de anhidridă maleică ce va costa un milion lire sterline. Capacitatea proiectată a instalației va satisface în anii următori necesarul intern și va permite chiar o parte disponibilă pentru export. Produsul finit va fi folosit în industria alimentară, în industria rășinilor sintetice și la acoperirea suprafețelor, acest din urmă domeniu desvoltîndu-se în ultima vreme, din ce în ce mai mult.
Fabrica este prevăzută a produce la începutul anului 1969.

★

În Chile la Punta — Arenas, orașul cel mai meridional din lume, a început construirea primului complex de îngrășăminte cu azot din această țară, ce folosește ca materie primă gazul natural. Capacitatea de producție este de 1 000 t/zi amoniac și uree și va costa 50 mil. dolari.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.)
Redacția: București, str. Ion Ghica, nr. 3, Sectorul IV, telefon 16.78.78 și 13.52.23. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — Sectorul publicațiilor tehnice telefon 14.72.10/176, bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, cont 136—402—17 Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala 30 Decembrie, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 560/17 238/1966

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București. Index 43404

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1883

USCĂTOR HART
—CARTER Spin—Away®

sporeşte brusc producţia de cauciuc cu 11,6%, la Uzinele Goodrich—Gulf Chemicals, Inc.

Uzinele Goodrich — Gulf din Virginia de Vest (S.U.A.) produc stiren-butadien (SBR) de înaltă puritate şi granule SBR cu mare conţinut de stiren, pentru fabricile de cauciuc. Granulele părăsesc extruderul la circa 250°F. Ele trebuie să fie răcite la circa 140°F dacă sînt puse în pachete şi sub 100°F dacă sînt puse în saci.

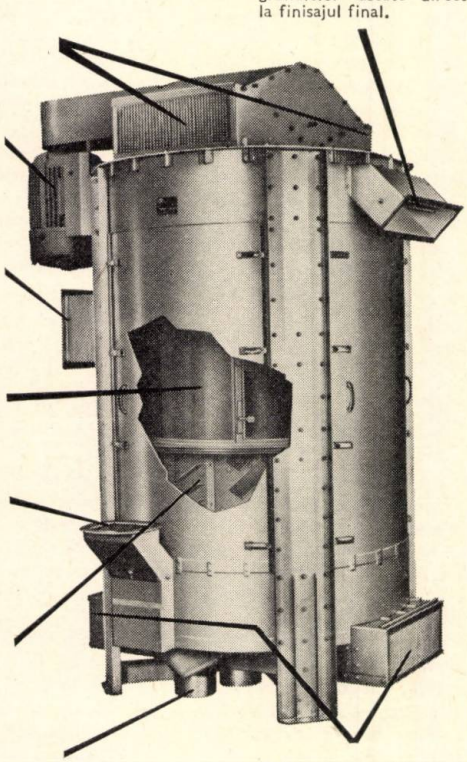
Sistemul de răcire şi deshidratare a granulelor cu cinci transportoare vibratoare, pulverizarea apei cu suflător de aer, cu o capacitate de 40 000 cfm era prea complicat, diminua producţia şi calitatea produselor.

Întregul sistem a fost înlocuit cu un răcitor simplu cu aducerea apei pe un jgheab şi prin uscătorul Hart Carter Spin — Away. Granulele de cauciuc sînt răcite acum şi uscate fără întrerupere şi dificultăţi, 24 de ore din 24, cu recircularea continuă a apei. Dispozitivul lucrează curat, fără întreruperi şi furnizează produse superioare. Deshidratează reziduurile de răşini mai repede, la costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale.

Priză de aer superioară cu filtre rapide de schimbare sau curăţire

Dispozitiv de descărcare care permite trimiterea granulelor uscate direct la finisajul final.

Motorul de antrenare, ansamblul rotorului numai principalul organ mobil



Ieşire pentru aerul umed

Sita perforată permite scurgerea apei prin ea; este fixată în secţii pentru a înlesni curăţirea

Admisia reziduurilor primeşte încontinuu granule umede de răşini

Paletele ridicătorului răsucesc rotorul pentru a azvîrli granulele umede pe sită.

Scurgerea principală pentru scurgerea apei operaţionale şi evacuarea curentului de apă pentru curăţire

Priză de aer inferioară cu filtre.

Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12000 lb (1 lb = 0,435 Kg) pe oră

Informaţii complete la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi,

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
U.S.A. Cable Address: CAMACO
655 Nineteenth Ave. N.E. • Minneapolis, Minn. U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE
PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique. Les revues mentionées publient les résumés des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

REDACTION

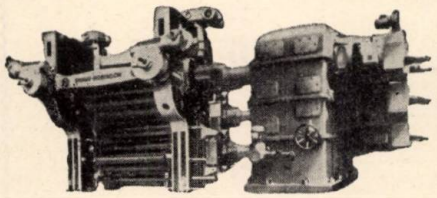
ROUMANIE—BUCAREST, STR. ION GHICA, 3

Abonnements par

I. I. S. C. CARTIMEX

Bucarest, Boîte postale 134—135

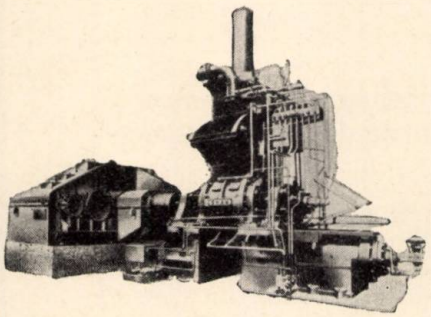
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calităţile necesare unei producţii moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) şi 36" (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100" (2 540 mm) ; distanţa între rulouri este menţinută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranţă.

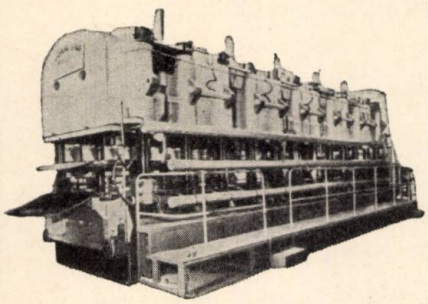


SHAW INTERMIX Mk. 2

Maşină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice şi ale cauciucului. Un model îmbunătăţit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producţie mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deşeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

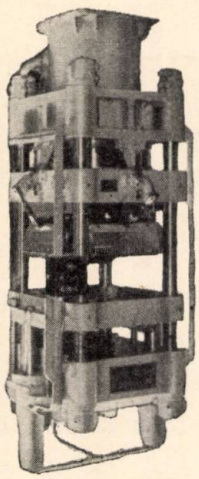


SHAW PRESE DE CURELE

acţionate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experienţă îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziţie modele fabricate în funcţie de întrebuinţare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36' × 7' (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acţionate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producţie mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă şi avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min., în funcţie de dimensiunea şi numărul casetelor de baterii produse.

MAŞINI, FABRICI COMPLETE ŞI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ŞI A CAUCIUCULUI

Experienţa noastră îndelungată în proiectarea şi fabricarea de maşini pentru industria materialelor plastice şi a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea şi punerea lor în funcţiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziţie în întreaga lume

Ingineri pentru industria de materiale plastice şi a cauciucului

Francis Shaw

Cereţi informaţii la:

FRANCIS SHAW & CO. LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ŞI OLANDA.
AGENŢI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035

Camera Fedarală de Comerț din Austria împreună cu "Publicom" organizează la București.

"SĂPTĂMINA TEHNICO — ȘTIINȚIFICĂ" "AUSTRIA"

BUCUREȘTI, 6 — 15 MAI 1968

Conferințele care vor avea loc vor prezenta la nivelul tehnic actual temele de interes deosebit pentru domeniul chimiei și vor fi însoțite de filme, proiecții, prospecte etc. Dintre acestea semnalăm:

— Materiale noi pentru armăturile de înaltă presiune și pentru aparatele de presiune folosite în domeniul chimiei (Böhler).

— Prelucrarea modernă a termoplastelor, duroplastelor și a elastomerilor (Engel)

— Rezultatul experiențelor în vederea utilizării pîslelor în industria hîrtiei (Oesterr. Fezfabriken).

— Aparat potențiometric înregistrator pentru laborator "Servogor" (Goerz Elektra)

— Instalațiile Gorator (R) — ca pompe economice pentru ape reziduale (Hoelscherpumpen)

— Instalațiile Gorator (R) — în tehnologia chimică (Hoelscherpumpen)

— Site sintetice pentru industria hîrtiei, celulozei și a plăcilor aglomerate din lemn (Hutter & Schrantz)

— Controlul aparatelor de măsurat și reglat temperatura (Norma)
Din domeniul microscopiei aplicate (Reichert)

— Metode combinate pentru stingerea incendiilor, în special a celor de uleiuri minerale și de gaze (Rosenbauer)

— Aplicarea microventilației "Vogelbusch" în industria chimică și biochimică, precum și în instalațiile de preparare a apelor potabile și a apelor reziduale (Schoeller — Bleckmann)

— Instalații cu hidrocicloane "LIMATEX" (Zebisch)

— Automatizare în industria chimică și în gospodărirea apelor, ținînd cont în mod special de tehnica dozajului (Hauke)

Conferințele vor fi expuse în limba romînă și vor avea loc în sălile Clubului Finanțe — Bănci din str. Doamnei 2 și în sala IDT din str. Cosmonauților 27.

Programul detaliat al tuturor conferințelor, care țin loc de invitație, precum și orice alte informații se pot obține prin

"PUBLICOM", BUCUREȘTI, BD. N. BĂLCESCU, nr. 22. TELEFON 14-75-35.

DERO

DETERGENȚI CONDIȚIONAȚI GRANULE

Alba (Dero) Super

Produsul Alba (Dero) Super este indicat la spălarea obiectelor de bumbac, in și cînepă.

Dero Ideal

Produsul este folosit în special, pentru spălarea țesăturilor albe din fibre de bumbac, in și cînepă.

Dero Cristal

Produsul este folosit în special pentru spălarea albiturilor din bumbac, in și cînepă.

Alba (Dero) Lux

Alba (Dero) Lux este folosită la spălarea obiectelor de lînă, mătase, fibre sintetice.

DETERGENȚI CONDIȚIONAȚI LICHIZI

Detergent condiționat lichid tip A-NII 3475/1966

Detergentul lichid tip A, este destinat spălării autoturismelor, autobuzelor, obiectelor emailate sau protejate cu vopsea tip Duco alchidal, clorcauciuc și a obiectelor de ceramică, sticlă, mase plastice.

Detergent condiționat lichid tip B-NII 3475/1966

Produsul se folosește pentru spălarea vagoanelor, a utilajelor de tot felul, a cutiilor de conserve etc.

Detergent condiționat lichid tip C-NII 3475/1966

Produsul se folosește pentru spălarea pieselor de mașini, a pieselor de motoare și a utilajelor de foraj.

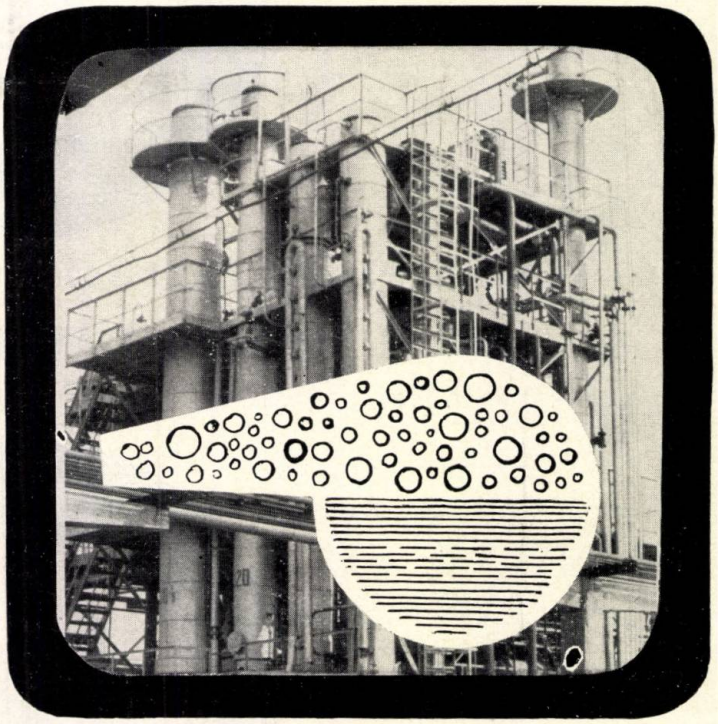
ACIZI NAFTENICI DISTILAȚI

Acizii naftenici distilați se utilizează ca materie primă la fabricarea săpunurilor și a naftenaților metalici.

NAFTENAȚI METALICI

Naftenat de cobalt

Naftenații de cobalt se utilizează ca antioxidanți în industria chimică de sinteză și în industria lacurilor și vopselelor ca sicativ.



DERO

FABRICA de produse PETROCHIMICE

DERO

Naftenat de mangan

Naftenații de mangan se întrebuințează în industria lacurilor și vopselelor ca sicativi de suprafață și de profunzime.

Naftenat de plumb

Naftenații de plumb se utilizează ca sicativi în industria lacurilor și vopselelor.

METILETILCETONĂ N.I.I. 2458/1967

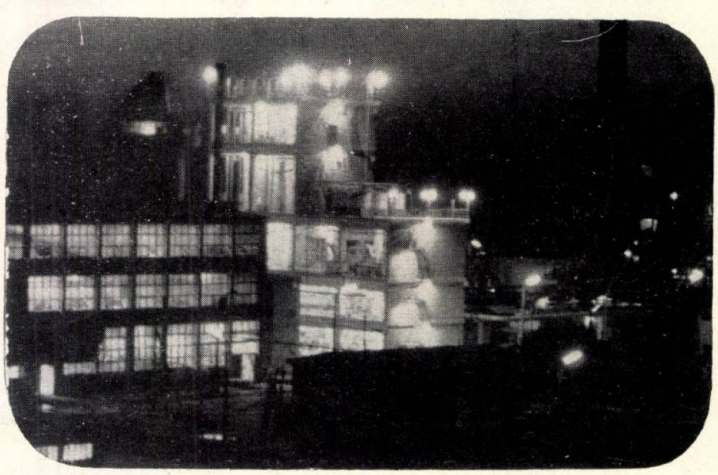
MEC-ul se utilizează ca solvent și agent selectiv la deparafinarea uleiurilor etc.

ETILMERCAPTAN N.I.I. 2459/1965

Etilmercaptanul se utilizează ca odorizant pentru gazele combustibile.

INSECTICID HORTICOL

Produsul se utilizează ca insecticid în pomicultură în timpul repaosului vegetativ.



Combinatul Petrochimic Ploiești produit:

MONOETHYLENEGLYCOL

pour: synthèses organiques, fibres polyestériques, liquides anticongélants.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exportateur: CHIMIMPORT 10, Bd. Republicii, Bucarest, tel. 16.06.36, Telex 215 Boîte postale 525

PRODUCE

BRONHODILATIN

Preparat sintetic din grupa adrenalinei cu puternică acțiune bronhodilatatoare. Spre deosebire de adrenalină, tonusul și motilitatea musculaturii gastro-intestinale sînt în mică măsură influențate de Bronhodilatin.
Se indică cu rezultate foarte bune în:
Astm bronșic, bloc cardiac, criză nitritoidă, edem angioneurotic.

CLORAMFENICOL PALMITAT

Păstrînd toate caracteristicile Cloramfenicolului, esterul palmitic al acestuia, prezintă în plus avantajul de a nu fi amar, ceea ce permite administrarea lui fără dificultate, în special la copii.

„Gatenica"
FABRICA DE MEDICAMENTE

București — Bulevardul
Ilie Pintilie 40—42
Sectorul I
Telefon 11.38.16

LIVREAZĂ

LANATOZID C SOLUȚIE 1%

Cardiotonic, cu acțiune comună tuturor digitalicelor și specifică prin aceea că acumularea în miocard este mult mai puțin importantă decît la alte digitalice.

RENOGAL — SINONIM ROWATINEX

Medicamentul, prin creșterea irigatului renal, împiedică formarea calculilor renali. Activarea diurezei și efectul spasmolitic al preparatului determină eliminarea microcalculilor renali.

DECADERM

Produs cu puternică acțiune antibacteriană și antifungică, activ față de germenii Gramm negativi și Gramm pozitivi, bacili acido rezistenți.

STAMICIN — OVULE

Antibiotic cu spectru larg antimicotic, fiind deosebit de activ față de Candida albicans.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309. Sectorul III Telefon: 22.36.51 ; 22.00.73

PRODUCE:

- Grunduri solubile în apă tip Stollaquid după licența Peter Stoll
- Emailuri cu uscare la cuptor după licența Peter Stoll
- Vopsele pentru construcții
- Rășini poliesterice nesaturate tip VIAPAL după licența Vianova

— Aplicabil în procedeul:
  — imersie
  — flow-coating
  — stropire

pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme electromotoare etc.

pentru aparate de uz casnic autobuze, autocamioane

pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior

pentru lacuri și pentru prelucrare în industria maselor plastice

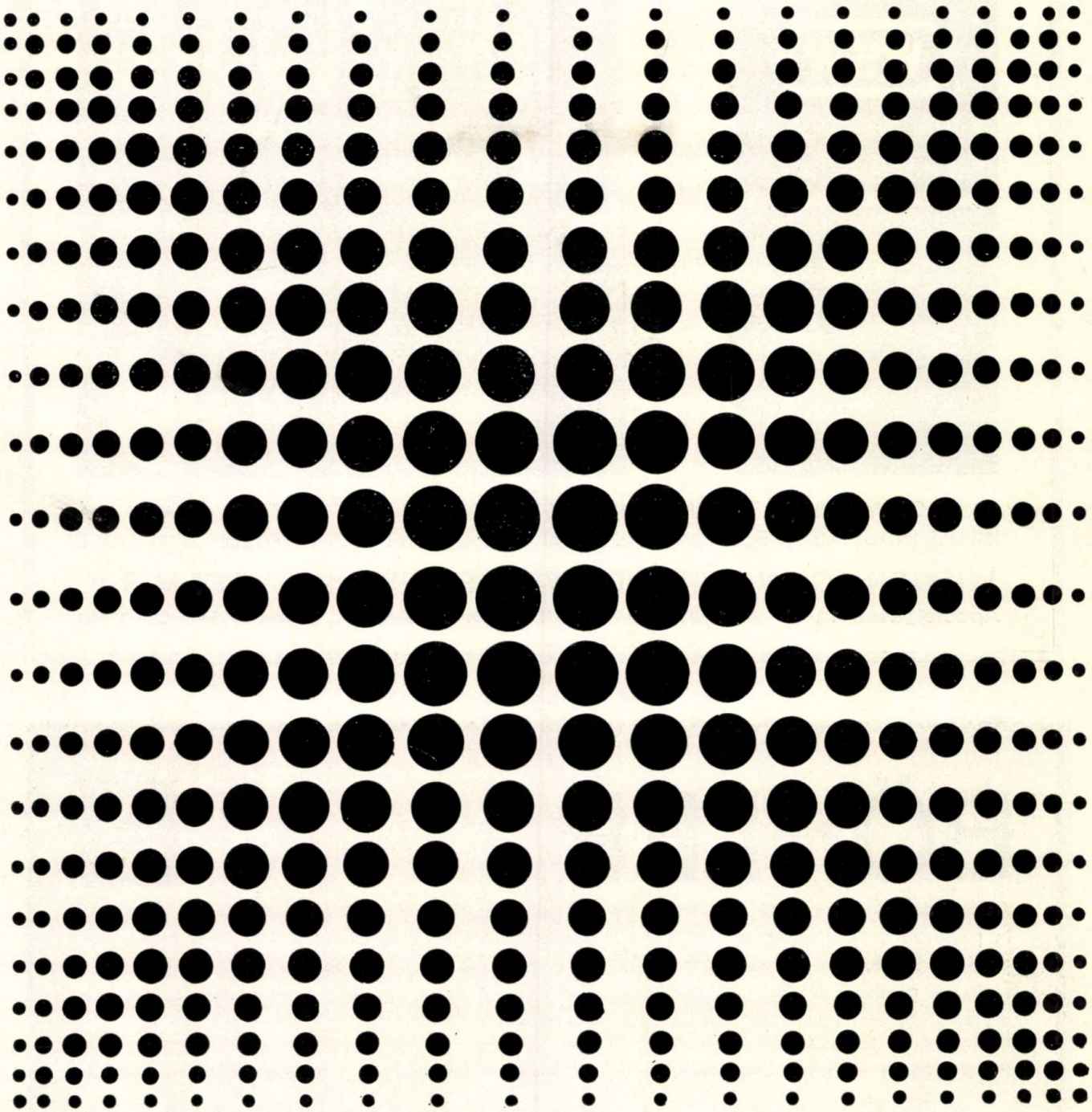
PRODUSELE NOASTRE SE FABRICĂ ÎN INSTALAȚII MODERNE CU CELE MAI CURATE MATERII PRIME ȘI POT SATISFACE CELE MAI EXIGENTE CERINȚE ÎN APLICAREA LA SISTEMUL DVS. DE VOPSIRE.

UZINA
CHIMICO—METALURGICĂ
1 MAI
FIRIZA
ORAȘ BAIA MARE
JUDEȚUL MARAMUREȘ

PRODUCE:

Plumb tehnic	T_{c1}	STAS	Minim. 99,92% Pb.
Plumb tehnic	T_{c2}	664/52	Minim. 99,80% Pb.
Plumb pentru acumulatori	A_{c2}	STAS 663/49	Minim. 99,98% Pb.
Plumb pentru acumulatori	A_{c3}	STAS 663/49	Minim. 99,96% Pb.
Bismut farmaceutic	BiF	N.I.I. 3810/66	Minim. 99,95% Bi
Bismut tehnic	BiT	N.I.I. 3810/66	Minim. 99,0% Bi
Acid sulfuric tehnic	Tip. 92	STAS 97-64	Minim. 92% (monohidr.)
Acid sulfuric tehnic	Tip. 73	STAS 97-64	Minim. 73% (monohidr.)
Cupru convertizor	B.	STAS 643-53	Minim. 97,5% Cu.
Plumb antimonios	Pb. Sb. 6	STAS 672-61	Pb. min. 93,4% Sb. 3,1—6,0%
Plumb antimonios	Pb. Sb. 12	STAS 672-61	Pb. min. 86,9% Sb. 6,1—12,0%
Plumb antimonios	Pb. Sb. 20	STAS 672-61	Pb. min. 77,5% Sb. 12,1—20,0%
Plumb antimonios	Pb. Sb. 30	STAS 672-61	Pb. min. 67,2% Sb. 20,1—30,0%
Oxigen tehnic	Tip. 99	STAS 2031-51	Oxigen min. 99%

UN NOU TIP DE ADSORBANT SELECTIV
ZEOLITE SINTETICE
SITE MOLECULARE DE TIPUL NA



Principale utilizări:

— Purificarea mediului protector la prelucrarea produselor la cald
— Uscarea gazelor şi a lichidelor în vederea reducerii la minimum a conţinutului de apă (sub 5 p.p.m.)
— Purificarea gazelor şi a lichidelor
— Catalizatori şi purtători de catalizatori
— Agenţi de uscare în tehnica ambalajului
— Adsorbant în tehnica vidului
— Diviziunea adsorbantă a amesticurilor gazoase şi lichide
— Uscarea gazelor naturale cu concomitenta lor desulfurare
— Eliminarea umidităţii reziduale din mediul de rocire pentru frigiderele cu compresor
— Eliminarea bioxidului de carbon, a acetilenei şi oxidului de azot din gazul natural, din aer, din gazul de cocs şi din alte gaze industriale.

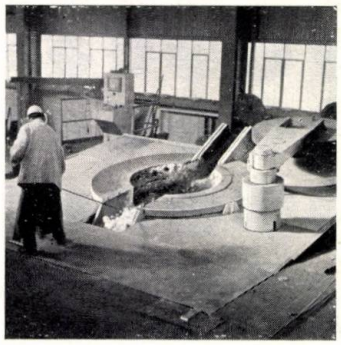
AMBALAJ: 120, 60 40, 6 kg
NALSIT 4
CALSIT 5 sub formă de bile şi rulouri
POTASIT 3

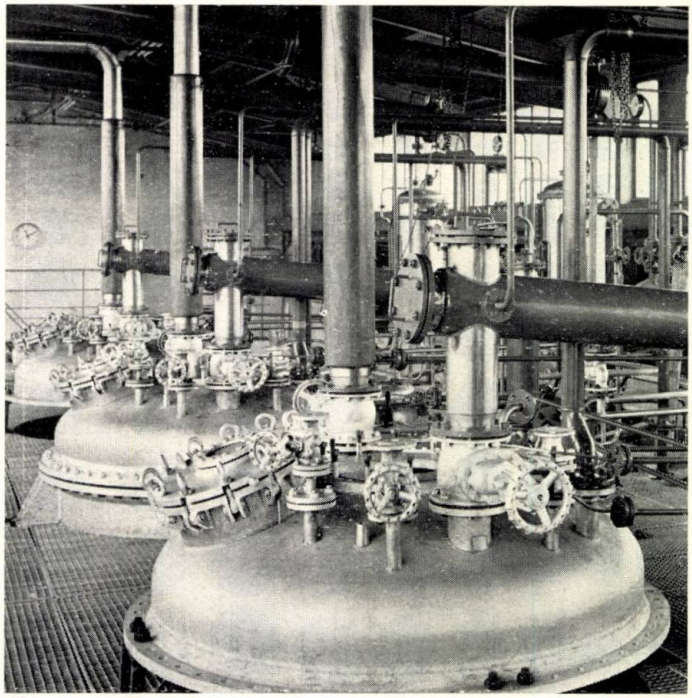
Exportator exclusiv

CHEMAPOL

Grupa chimicalelor pure
PRAGA—CEHOSLOVACIA

WSW





LA ORICE PAS VIAȚA MODERNĂ ÎNTÎLNEȘTE ELECTROTEHNICA. ZILNIC ACEASTA DĂ IMPULS INDUSTRIEI ȘI ECONOMIEI. ÎN ACEST SENS O CONTRIBUȚIE DEOSEBITĂ O ADUCE

WIENER SCHWACHSTROMWERKE GESELLSCHAFT M.B.H.

Apostelgasse 12 ✧ A 1031 Wien ✧ Telefon 72 930 ✧ Telex Wien 01—1866

BÖHLER

Această denumire înseamnă pionierat, tradiție și progres tehnic în folosul beneficiarilor. Exportul în peste 80 de țări demonstrează că și în cadrul unui vast program de producție care cuprinde produse brute, semifabricate și produse finite din sute de mărci de oțeluri speciale, pot fi realizate produse de înaltă clasă. Experiența noastră dublă, ca întreprindere de elaborare și prelucrare a oțelului, ne permite această performanță.

Pentru toate ramurile industriei chimice, inclusiv ale tehnicii nucleare avem în vedere:

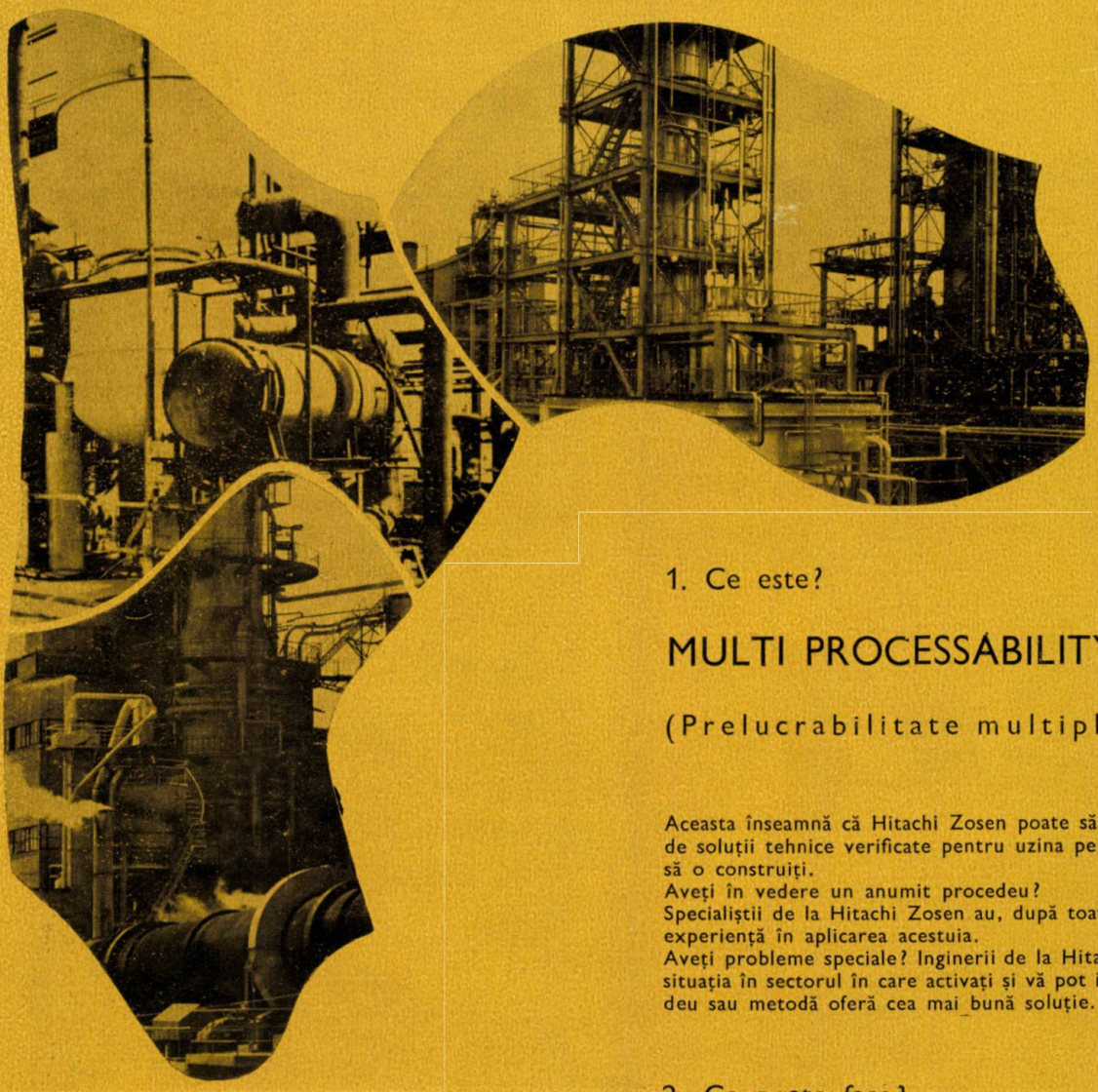
Construcția de aparate — produse —, armături de înaltă presiune, oțeluri speciale înobilate, de toate tipurile, materiale auxiliare speciale pentru sudură.

LIVRĂRI SUPLIMENTARE
PENTRU INSTALAȚII GATA PROIECTATE ȘI ÎN ȚĂRI TERȚE.

GEBR. BÖHLER & CO. AG, A — 1010 Wien, Elisabethstr. 12, Tel. 573535
Telex 1683

Instalaţia de fabricare a îngrăşămintelor

Instalaţia de fabricare a acetalului



Instalaţia de fabricare a celulozei

1. Ce este?

MULTI PROCESSABILITY?

(Prelucrabilitate multiplă)

Aceasta înseamnă că Hitachi Zosen poate să vă ofere o gamă de soluţii tehnice verificate pentru uzina pe care intenţionaţi să o construiţi.
Aveţi în vedere un anumit procedeu?
Specialiştii de la Hitachi Zosen au, după toate probabilităţile, experienţă în aplicarea acestuia.
Aveţi probleme speciale? Inginerii de la Hitachi Zosen cunosc situaţia în sectorul în care activaţi şi vă pot indica care procedeu sau metodă oferă cea mai bună soluţie.

2. Ce poate face?

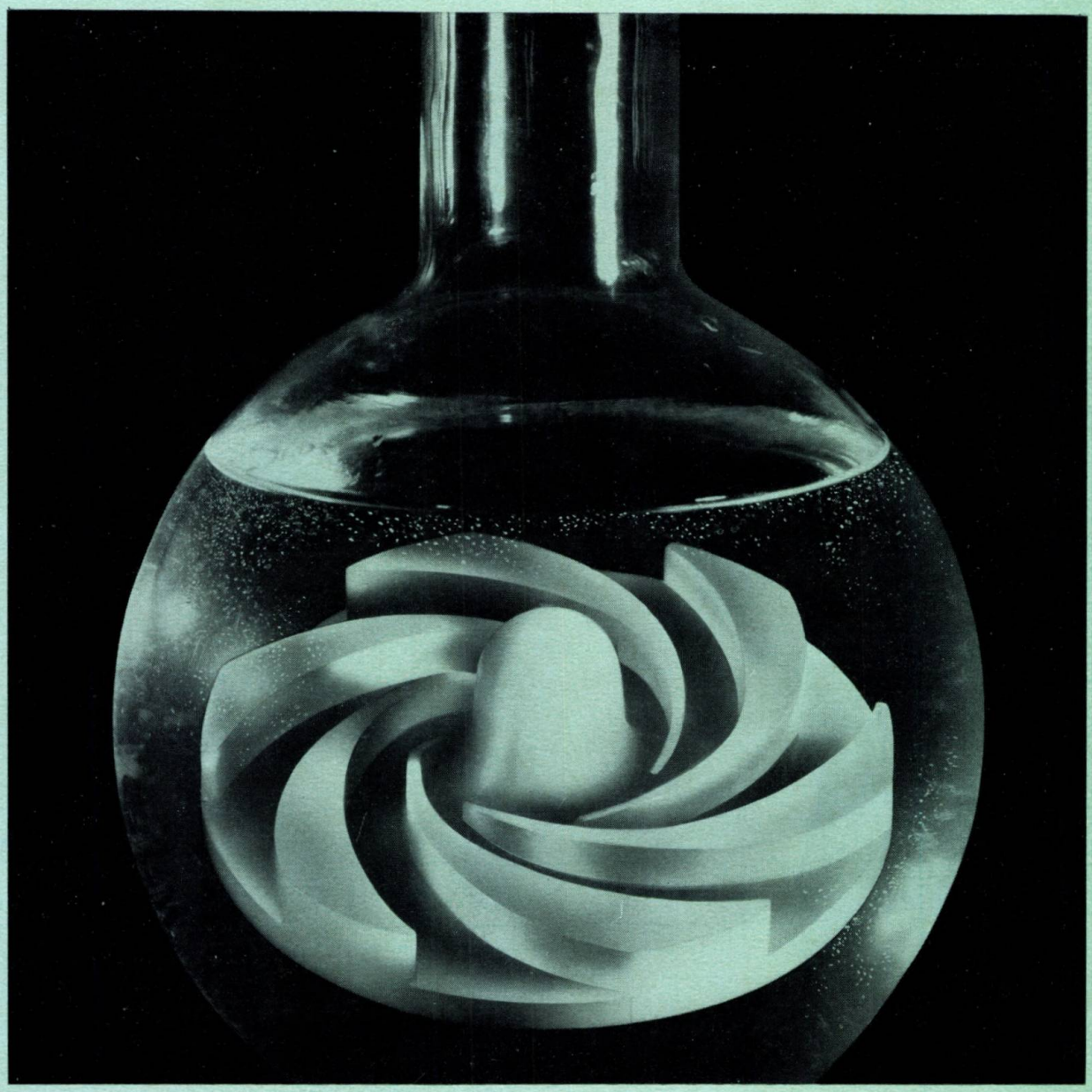
De exemplu, în domeniul îngrăşămintelor Hitachi Zosen a fost preferată recent pentru a furniza unei societăţi indiene de îngrăşăminte uzine pentru fabricarea acidului sulfuric şi acidului fosforic. Clientului i s-au oferit la alegere trei metode pentru primul acid şi două pentru al doilea. Puţin după aceea, acelaşi client a încheiat cu Hitachi Zosen un alt contract pentru construirea unei uriaşe fabrici de îngrăşăminte. De ce? Pentru că procedeul de fabricaţie propus de Hitachi Zosen a folosit ca materie primă un produs secundar al uneia din fabricile de acizi. Rezultatul: materii prime ieftine, produse finale ieftine. Doriţi să construiţi o uzină industrială sau chimică? Atunci de ce să nu folosiţi vasta experienţă a lui Hitachi Zosen, acea multi processability, prelucrabilitate multiplă, care vă poate ajuta să construiţi întreprinderi mai eficiente, mai productive. Pentru detalii mai ample, scrieţi astăzi pe adresa:

HITACHI ZOSEN
HITACHI SHIPBUILDING & ENGINEERING CO., LTD. JAPAN

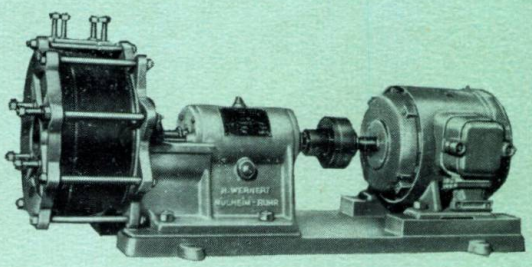
Adresa telegrafică: HITACHI ZOSEN TOKYO
Telex: 20-22-541

Sucursale: Londra, New-York, Düsseldorf, Hongkong, Oslo

Construieşte: uzine petrochimice, rafinării de petrol, rafinării de zahăr, fabrici de celuloză şi hîrtie, fabrici de materiale plastice, fabrici de acizi azotic, sulfuric şi fosforic, fabrici de coloranţi, fabrici de fibre sintetice.



Pompele Wernert sînt indicate pentru orice fel de acid



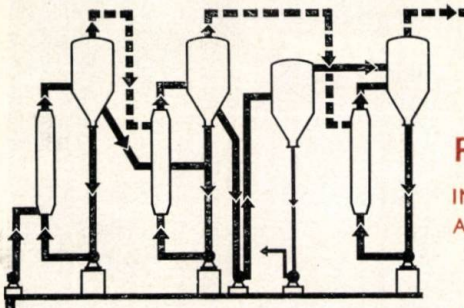
al cărui transport ridică probleme pentru dumneavoastră.
Nu mai este necesar să căutați soluții pe care noi probabil le-am și găsit. Cu ajutorul materialelor plastice prelucrate de noi și a oțelurilor aliate putem domina aproape toate felurile de acizi și leșii folosite în chimie și tehnologia de producție. Există puține probleme de transporturi de agenți agresivi, de care nu ne-am preocupat în activitatea noastră de 40 de ani, din domeniul pompelor de material plastic.

În această perioadă am dobîndit o experiență valoroasă pe care v-o punem la dispoziție prin intermediul produselor noastre.
Experiență înseamnă siguranță, iar noi vă punem la dispoziție întotdeauna materialul potrivit pentru fiecare caz în parte.
Materialele plastice prelucrate de noi sînt rezistente din punct de vedere chimic și mecanic la temperaturi înalte.
Urmați sfatul nostru cu toată încrederea! Cereți informații suplimentare sau prospecte!

H, Wernert & Co. K. G. 433 Mülheim (Ruhr)

Aveți probleme cu transportul acizilor?

WERNERT-PUMPEN



PROIECTĂM ŞI CONSTRUIM

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochillii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

ABONAŢI-VĂ PENTRU ANUL 1968 LA REVISTELE

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE—Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere Sectorul publicaţiilor tehnice, str. Ion Ghica nr. 3, Bucureşti în contul de virament nr. 0136402—17, Filiala 30 Decembrie B.N.R.S.R.

Costul unui abonamant anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	Lei 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (şase apariţii)

Un pas înainte față de progres

Foliile pentru izolare «Schildkröt» se folosesc în construcții supra și subterane, în gospodăria apelor, în construcții sportive și balneare. Ele sînt ideale ca protecție contra uleiurilor și a coroziunii, deoarece foliile de izolare Schildkröt sînt rezistente la putrezire și stabile la îmbătrînire. Fiecare milimetru este verificat pe cale electrică cu privire la lipsa de pori.

Schildkröt

Baufolien

Foliile pentru acoperiș Schildkröt sînt cunoscute ca material de încredere verificat. La izolări sau la înveliri de acoperișuri pentru locuințe, construcții comerciale, administrative și industriale îmbinările și acoperirile anevoioase nu mai prezintă o problemă. Foliile fie ca învelitoare finală de acoperiș, fie ca strat intermediar rezistent la putrezire, foliile pentru acoperiș Schildkröt oferă o rezolvare sigură și economică.

Progres prin experiență

Schildkröt AG

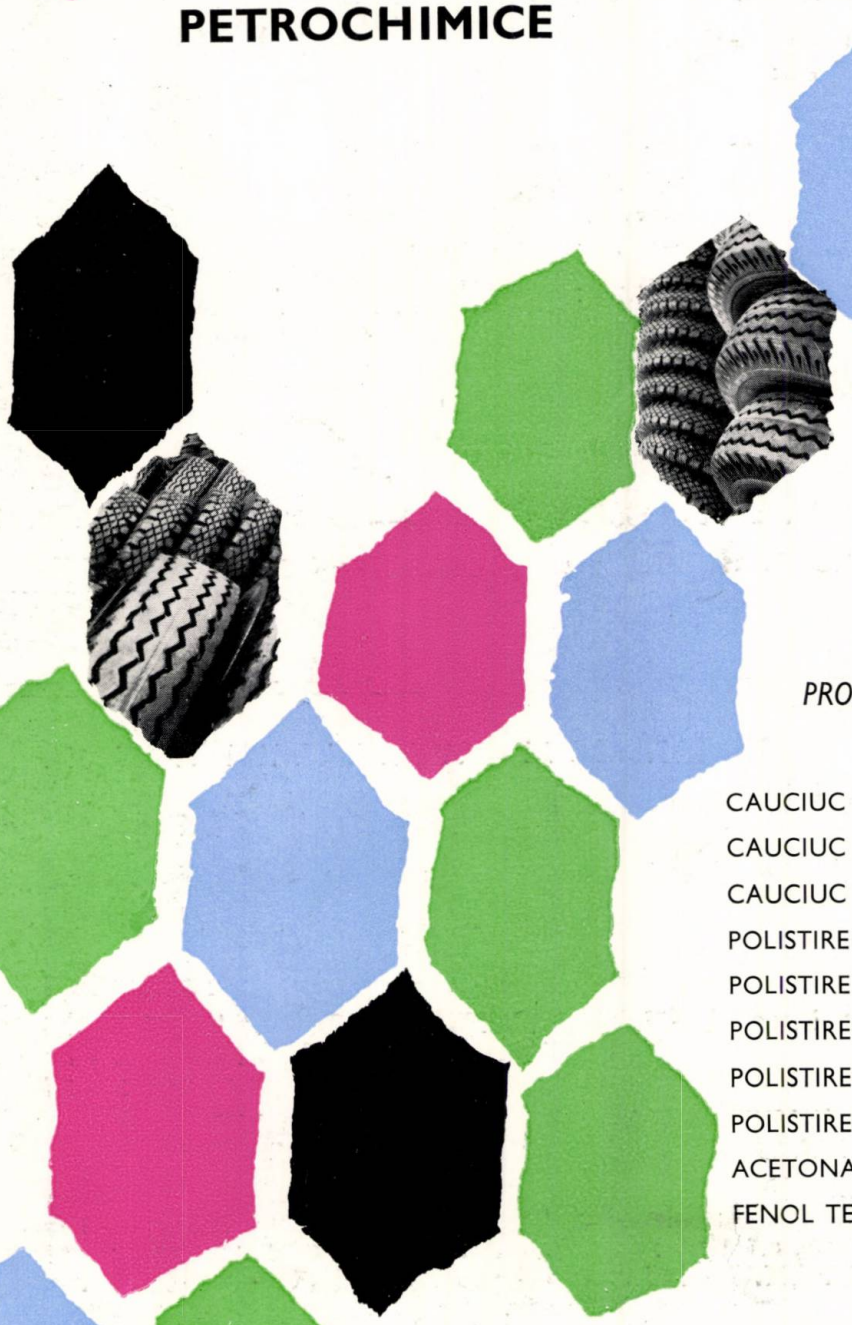
fost Rheinische Gummi und Celluloid Fabrik

6800 Mannheim 24 · Abteilung Kunststoffe im Bauwesen · Telefon 0621-48011 · Fernschreiber 04-62251

COMBINATUL DE CAUCIUC SINTETIC ȘI PRODUSE PETROCHIMICE

Oraș Gh. Gheorghiu—Dej

Telefon 1400—1401



PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC 1500
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC 1502
CAUCIUC BUTADIEN STIRENIC 1712
POLISTIREN CELULAR EXPANDAT
POLISTIREN PAS_1
POLISTIREN PAS_2 (rezistent la șoc)
POLISTIREN PAS_4
POLISTIREN
ACETONA TEHNICĂ DE SINTEZĂ
FENOL TEHNIC DE SINTEZĂ

CAROM

„INDUSTRIALEXPORT"

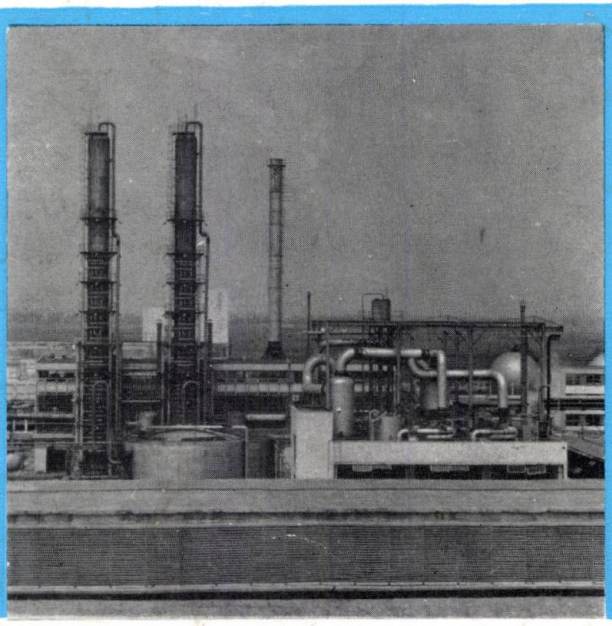
BUCHAREST — ROMANIA

provide the construction of chemical factories and plants through Romanian specialised institutes and works by carrying out:

- research works
- designing works
- delivery of equipement
- technical assistance for the erection and commissioning of the plants and for the training of local operating personnel

INDUSTRIALEXPORT

STR. GABRIEL PÉRI NR. 2 BUCHAREST — ROMANIA
TELEPHONE: 116 TELEX: 214 CABLES: INDEXPORT



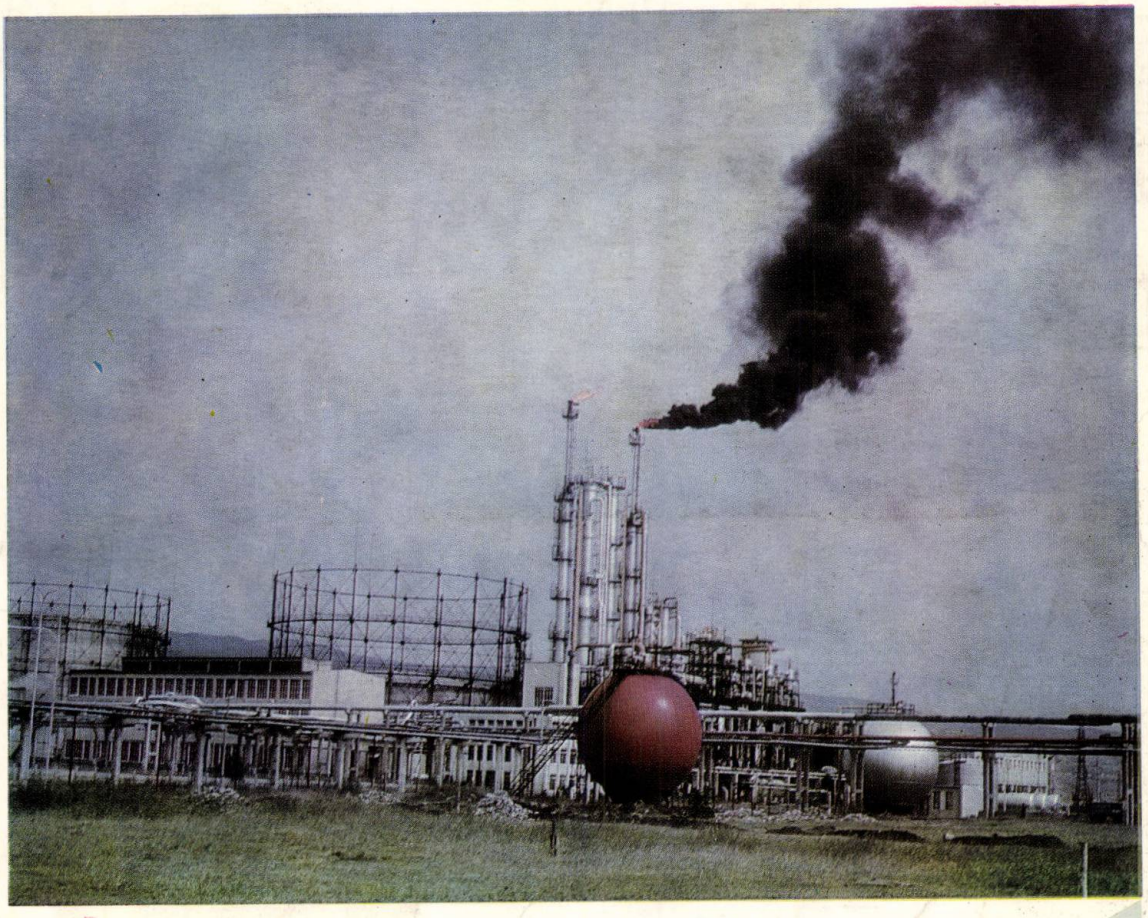
E 1446

S

REFERATIVA

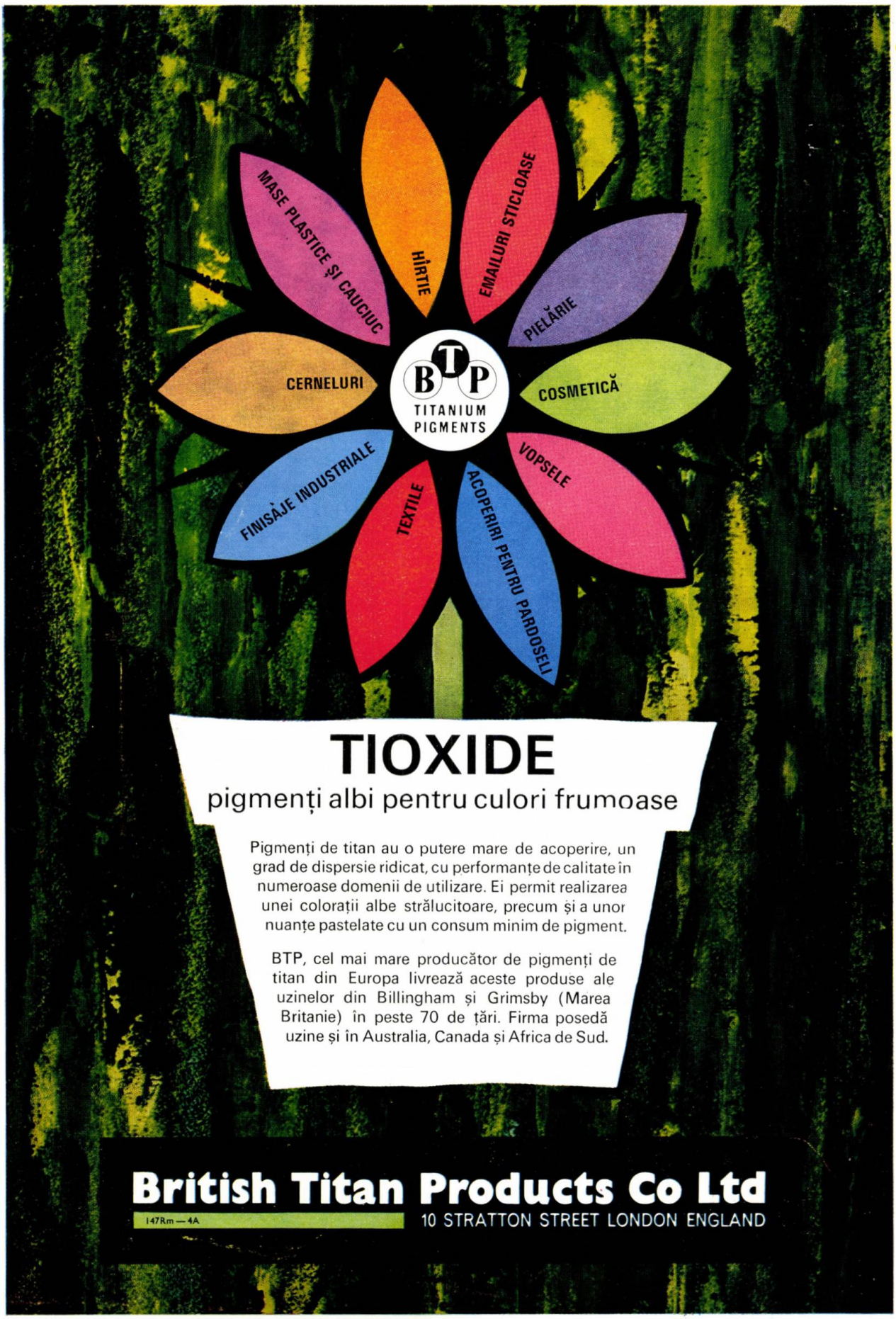
REVISTA DE CHIMIE

R



5

MAI 1968
Vol. 19. p. 241—304
BUCUREŞTI
ROMÂNIA



TIOXIDE

pigmenți albi pentru culori frumoase

Pigmenții de titan au o putere mare de acoperire, un grad de dispersie ridicat, cu performanțe de calitate în numeroase domenii de utilizare. Ei permit realizarea unei colorații albe strălucitoare, precum și a unor nuanțe pastelate cu un consum minim de pigment.

BTP, cel mai mare producător de pigmenți de titan din Europa livrează aceste produse ale uzinelor din Billingham și Grimsby (Marea Britanie) în peste 70 de țări. Firma posedă uzine și în Australia, Canada și Africa de Sud.

British Titan Products Co Ltd

147Rm — 4A

10 STRATTON STREET LONDON ENGLAND

Nr. 5
MAI
VOL. 19
1968

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * * 241–242 — **Eugen Angelescu**

G. VASILIU şi F. COCU 243–247 — **Hidroliza alcalină a unor α-*n*-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrili. Efectul α-alchilării asupra reactivităţii**

N. ANGHELESCU 248–252 — **Pentaclorfenolul: sinteză, proprietăţi, utilizări**

G. VASILIU şi A. GIOABĂ 253–255 — **Chimia fenoxatelurinei. Obţinerea unor 2,8-diclorfenoxatelurinei**

M. MAN, V. JURCOVAN şi D. VASILESCU 256–262 — **Unele aspecte privind utilizarea ureei la fabricarea îngrăşămintelor compuse**

T. D. IONESCU şi GH. TUDORACHE 263–267 — **Schimbători de ioni sintetici anorganici**

A. ALOMAN, S. S. GORELIK şi V. M. MALOVEŢKAIA 268–270 — **Obţinerea telururilor semiconductoare de lantan şi ceriu, La_2Te_3 şi Ce_2Te_3**

W. KRAFT 271–279 — **Unele aspecte privind optimizarea folosirii capacităţilor de producţie**

C. CEAUŞELU 280–282 — **Aspecte economice ale automatizărilor**

F. M. ALBERT, H. AFTALION şi R. SIMIONOVICI 283–286 — **Determinarea bazelor organice şi a sărurilor de amoniu cuaternar cu substanţe superficial active anionice**

L. ISTRĂTESCU GUŢI 287–288 — **Specificitatea reactivilor 2,6-diclorfenolindofenol şi iodat de potasiu, faţă de diferite soluţii acide, folosite la extracţia acidului ascorbic**

SCURTE COMUNICĂRI

A. PAVEL 289 — **Influenţa duratei de menţinere a particulelor solide în stratul fluidizat asupra coeficientului de schimb de căldură**

V. ARMEANU, P. COSTINESCU şi G. CĂLIN 290–291 — **Micrometoda spectrofotometrică pentru dozarea plumbului cu ajutorul coloranţilor azoici derivaţi de la acidul antranilic**

NOUTĂŢI TEHNICO-ŞTIINŢIFICE
292

CRONICĂ
293

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ ...
294–297

INFORMAŢII ECONOMICE
298

CĂRŢI NOI
299–301

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

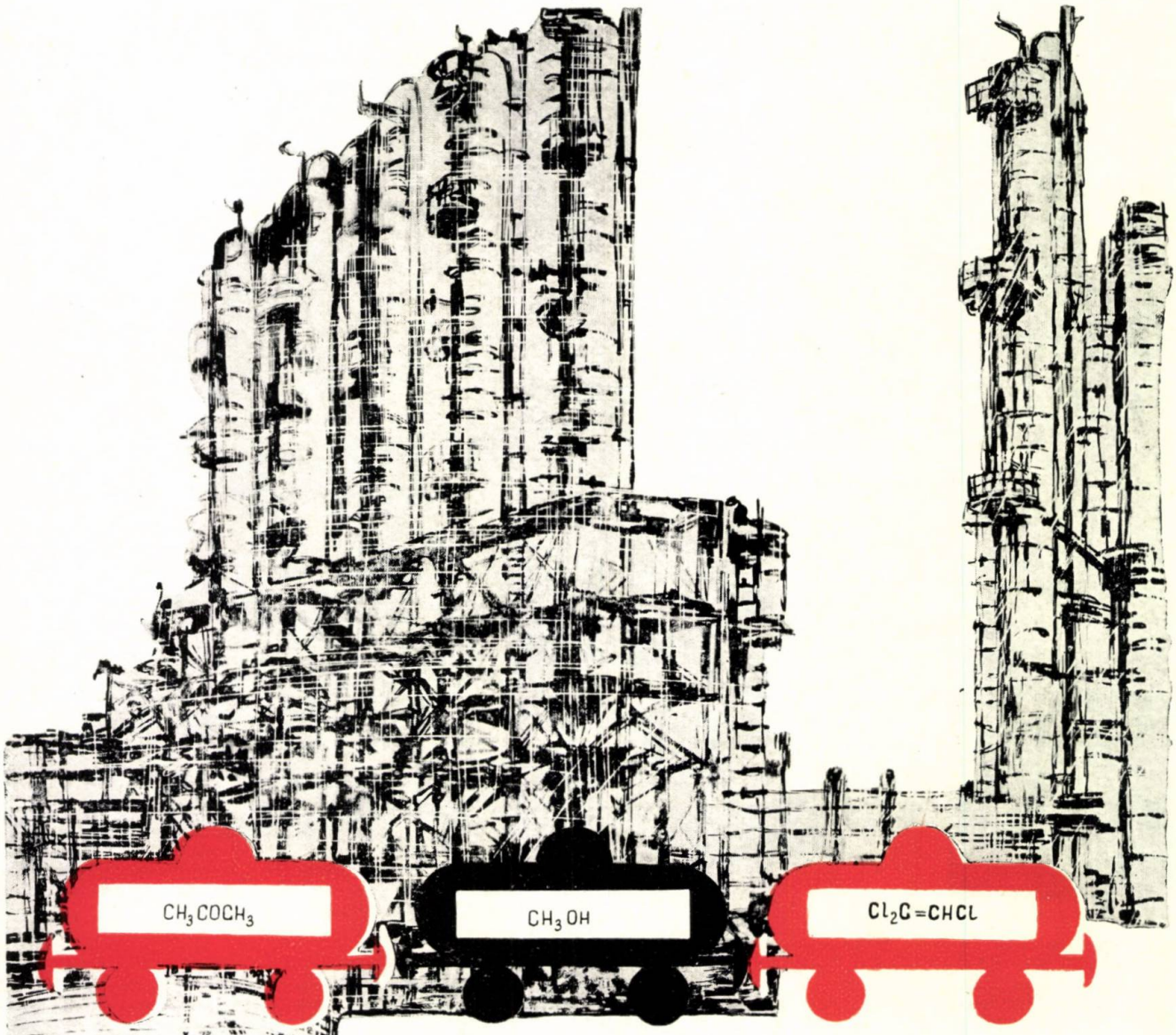
Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **A. Constantinescu**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. ing. **C. Drăgulescu**, ing. **Gh. M. Dinu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent ing. **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. Suciu**, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor şef-rubrică
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul chimic-Borzeşti. Instalaţia de purificare a acetilenei.

Снимок на первой обложке: Химический комбинат — Борзешть. Установка по очистке ацетилена.

The cover picture represente: The Chemical Combine of Borzeşti. The acetylene purification plant.



SOLVENTS FABRIQUÉS EN ROUMANIE

produits de qualité supérieure de l'industrie pétroleo-chimique

ACETONE
METHANOL
MONOETHYLENGLYCOL
DIETHYLENGLYCOL
TRICHLORETHYLENE

Exportateur

CHIMIMPORT

BUCAREST – ROUMANIE 10, Bd. Republicii
Boîte postale 525 Telex 184 et 185 Téléphone 16.06.36
Adresse télégraphique CHIMIMPORT Bucarest

CONTENTS

Gh. VASILIU and Fl. COCU

The alkaline hydrolysis of some α-n-alkyl-2,5-dimethylphenylacetonitriles. The effect of α-alkylation on reactivity..... 243

N. ANGHELESCU

Pentachlorephenol: synthesis, properties, uses 248

Gh. VASILIU and A. GIOABĂ

The chemistry of phenoxatellurine. The obtention of some derivates of 2,8-dichlorephenoxatellurine 253

M. MAN, V. JURCOVAN and D. VASILESCU

Some aspects relating to the utilization of urea for manufacturing compound fertilizers 256

T. D. IONESCU and GH. TUDORACHE

Synthetic inorganic ion exchangers 263

A. ALOMAN, S. S. GORELIK and V. M MALOVEȚKAIA

The obtention of semiconductor telluria of lanthanum and cerium La_2Te_3 and Ce_2Te_3 268

W. KRAFT

Some aspects concerning the optimizing of the utilization of production capacities 271

C. CEAUȘELU

Some economic aspects of automations. 280

F. M. ALBERT, H. AFTALION and R. SIMIONOVICI

The determination of organic bases and cuaternary ammonium salts by means of anionic surfactants 283

L. ISTRĂTESCU GUȚI

The specificity of the reactants 2,6-dichlorephenolindophenol and potassium iodate to different acid solutions used in the extraction of the ascorbic acid..... 287

SHORT COMMUNICATIONS

A. PAVEL

The influence of the maintenance time of solid particles in the fluidified layer on the heat exchange coefficient..... 289

V. ARMEANU, P. COSTINESCU and G. CĂLIN

A spectrophotometric micromethod for the determination of lead by means of the azoic dyes derived from anthranilic acid.. 290

TECHNICAL-SCIENTIFIC NEWS 292

CHRONICLE 293

ECONOMIC INFORMATIONS 298

NEW BOOKS 299

Gh. Vasiliu and Fl. Cocu: **The alkaline hydrolysis of some α-n-alkyl-2,5-dimetylphenylacetoniltriles The effect of α-alkylation on reactivity.**

The reactivity of some α-*n*-alkyl-2,5-dimethylphénylacetonitriles as related to their structure is studied on the basis of the kinetic data obtained by alkaline hydrolysis.
It has been found that the values of speed constants are very close to those of the corresponding nitriles from the series of α-methylphenylacetonitrile. By following the values of the activation entropy ΔS^* and the activation enthalpy ΔH^* as a function of the normal chain length of the α-alkylic radical, a strong steric inhibition of the solvation was found in the terms substituted with ethyl, *n*-propyl and *n*-buthyl radicals. The activation entropy $\Delta \Delta S^*$ calculated as against to the series of α-*n*-alkyl-phenyl-acetonitriles indicates the existence of a differentiated interaction between the methyl from the ortho and the radical of the α-*n*-alkylic as a function of its length.
By following the values ΔS^* and $\Delta \Delta S^*$ within the reaction series studied it has been found that in the terms substituted with long enough α-*n*-alkylic radicals, a limitation in the free rotation around the $C\alpha - C\beta$ bond due to the interference with the ortho-methyl of the aromatic nucleus.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 243
D.C. 547:292'211:541:124.

Gh. Vasiliu and A. Gioabă: **The chemistry of phenoxatellurine. The obtention of some derivates of 2,8-dichlorephenoxatellurine**

The authors describe the obtention of 2,8-dichlore phenoxatellurine-10, 10-dichloride (through the action of tellurium tetrachloride on the 4,4'-dichlore-diphenyl-ether), the reduction to 2,8-dichlore-phenoxatellurine as well as the obtention of 2,0-dichlore-phenoxatellurine-10,10-dibrome-and the corresponding -10,10- diiodine derivates respectively. The structure of the respective product has been proved by means of the 2,8-diclore-phenoxatiin-10,10-dioxide.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 253
D.C. 547.867.6'24

M. Man, V. Jurcovan and D. Vasilescu: **Some aspects relatning to the utilization of urea for manufacturing compound fertilizers**

The compatibility of urea with a series of simple fertilizers is presented as well as the types which can be obtained when it is used as an additional source of nitrogen. The description is then given of the fabrication method as well as of the physical and chemical properties of the types 1-2-0, 2-1-0 and 1-1-1 based on urea and ammonium phosphates, and with potassium chloride respectively insisting on their thermic stability.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 256
D.C. 631.89:661.717.5.

A. Aloman, S. S. Gorelik, V. M. Maloveţkaia: **The obtention of semiconductor telluria of lanthanum and cerium La_2Te_3 and Ce_2Te_3.**

The studies aiming at obtaining new semiconductor materials lately acquired an outstanding importance. The authors worked out in detail the method consisting of the synthesis from elements of the new semiconductor compounds La_2Te_3 and the synthesis and homogenization regimes were established. It has been found by means of the mass spectrometric method that up to 1,100°C, the compounds La_2Te_3 and Ce_2Te_3 are stable from the thermic viewpoint. The following optimum technological parameters have been established for 0.16–0.20 mm: pressure 12 t/m², sinterization temperature 1,100°C and sinterization duration 200 hours.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 268
D. C. 546.654/.655'241: 621.315.592

F. M. Albert, H. Aftalion and R. Simionovici: **The determination of organic bases and quaternary ammonium salts by means of anionic surfactants**

The principle of the method consists in the formation of the laurisulphate of the organic basis in a bi-phasic solvent (water-chlorophorm). The two antagonists react upon each other in stoechiometric proportions, a small excess of sodium laurisulphate titrating solution inducing a change in the coloration of the indicator and the organic phase. The characters and structure of the compounds obtained, the dosing technique, the interpretation of the reaction mechanism, the possible interferations and the advantages of the method are pointed out. The method is applicable with good results to powders, tablets and especially injectable solutions. Determination methods have been worked out for the phenothiasine derivates in the pharmaceutical mixtures and especially for injectable solutions and pills.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 283
D.C. 543.432:547.869:615.7.

СОДЕРЖАНИЕ

Г. ВАСИЛИУ и ФЛ. КОКУ,

Щелочный гидролиз ряда α-n-алкил-2,5 диметилфенилацетонитрилов. Эффект алкилирования на реактивность 243

Н. АНГЕЛЕСКУ,

Пентахлорфенол: синтез, свойства, применения..... 248

Г. ВАСИЛИУ и А. ДЖИОБЭ,

Химия феноксателлурина. Получение ряда 2,8-дихлорфеноксателлурина 253

М. МАН, В. ЖУРКОВАН и Д. ВАСИЛЕСКУ,

Ряд аспектов по использованию мочевины в производстве смешанных удобрений 256

Т. Д. ИОНЕСКУ и Г. ТУДОРАКЕ,

Синтетические неорганические ионообменники 263

А. АЛОМАН, С. С. ГОРЕЛИК, В. М. МАЛОВЕЦКАЯ,

Получение полупроводниковых теллуров лантана и церия, La_2Te_3 и Ce_2Te_3 268

В. КРАФТ

Ряд аспектов по оптимизации использования производственных мощностей 271

К. ЧАУШЕЛУ,

Экономические аспекты автоматизации 280

Х. АФТАЛИОН, Р. СИМИОНОВИЧ, Ф. М. АЛБЕРТ,

Определение органических основ и солей четвертичного аммония поверхностно активными анионическими веществами 283

Л. ИСТРАТЕСКУ ГУЦИ

Специфичность реактивов 2,6-дихлорфенолиндофенол и иодата калия по сравнению с различными кислотными растворами применяемыми при экстракции, аскорбической кислоты..... 287

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. ПАВЕЛ,

Воздействие продолжительности сохранения твердых частиц в флюидизированном слое на коэффициент теплообмена 289

В. АРМЯНУ, П. КОСТИНЕСКУ и ДЖ. КЭЛИН,

Спектрофотометрический микрометод по дозированию свинца при помощи азокрасителей производных антраниловой кислоты .. 290

НАУЧНО-ТЕХНЧЕСКИЕ НОВОСТИ 292

ХРОНИКА 293

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ 298

НОВЫЕ КНИГИ 299

Г. Василиу и Фл. Коку: **Щелочный гидролиз ряда α–*n* — алкил-2,5-диметилфенилацетонитрилов. Эффект алкилирования на реактивность.**

Изучают реактивность ряда α-n-алкил-2,5 диметилфенилацетонитрилов в зависимости от их структуры на основании кинетических данных полученных при щелочном гидролизе. Устанавливают что константы скорости имеют очень близкие значения от соответствующих значений нитрилов из серии альфаметилфенилацетонитрила. Изучая значения энтропии активации ΔS^* и энталпии активации ΔH^* в зависимости от длины нормальной катены α-алкилового радикала, констатируют сильную стерическую задержку сольватации у членов замещенных этиловым, n-пропиловым и n бутиловым радикалами. Изменение энтропии активации $\Delta\Delta S^*$ вычисленной в зависимости от серии α-n-алкилфенилацетонитрилов указывает на существование дифференционированной взаимосвязи между метилом из орто и αn -алкиловым радикалом в зависимости от его длины.

Наблюдая за значениями ΔS^* и $\Delta\Delta S^*$ в рамках изучаемой реакции выводят, что у членов замещенных α-*n*-алкиловыми достаточно длинными радикалами появляется ограничение свободного вращения вокруг соединения Cα—Cβ благодаря интерференции с метилом из орто ароматического ядра.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 243

Д.К. 547:292'211:541:124

Г. Василиу и А. Джиобэ: **Химия феноксателлурина. Получение ряда 2,8 дихлорфеноксателлурина**

Описывается получение 2,8-дихлорфеноксателлурина-10, 10-дихлорида (действием тетрахлорида теллурия на 4,4 -дихлор-дифенил-эфира), редукция до 2,8-дихлорфеноксателлурина, а также получение 2,8-дихлорфеноксателлурина-10, 10-диброма, или — 10, 10 диода от соответствующих производных.

Структура соответствующего продукта доказывается при помощи 2,8-дихлор-феноксатиина-10, 10-диокиси.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 253

Д.К. 547,867.6'24

М. Ман, В. Журкован и Д. Василеску: **Ряд аспектов по использованию мочевины в производстве смешанных удобрений**

Описывается соответствие мочевины с рядом простых удобрений, а также и типы удобрений, которые можно получить при применении ее в качестве добавочного азота.

Далее описывается способ производства и физико-химические свойства сортов 1-2-0, 2-1-0, и 1-1-1 на основе мочевины и фосфатов аммония, а также и хлористого калия, указывая на их термическую стабильность.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 256

Д. К. 631.89:661.717.5

А. Аломан, С. С. Горелик, В. М. Маловецкая: **Получение полупроводниковых теллуров лантана и церия La_2Te_3 и Ce_2Te_3**

Исследование по получению новых полупроводниковых материалов получило особенное значение за последнее время. В настоящей работе разработана подробно методика синтеза из элементов новых полупроводниковых соединений La_2Te_3 и установлены режимы синтеза и гомогенизации.

При помощи масспектрометрического анализа констатировали, что до 1100°C, составные La_3Te_2 и Ce_2Te_3 были определены с термической точки зрения. Установили следующие оптимальные технологические параметры для 0,16—0,20 мм, давление 12 т/см², температура синтетизирования 1100°C и продолжительность синтетизирования 200 часов.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 268

Д. К. 546.654.654/.241:621:315.592

Х. Афталион, Р. Симионович и Ф. М. Алберт: **Определение органических основ и солей четвертичного аммония поверхностно активными анионическими веществами**

Принцип метода состоит в образовании лаврисульфата органической основы в бифазовом растворителе (вода-хлороформ). Эти два антогониста реакционируют один на другой в стоехиометрической пропорции, малый излишек титрирующего растворителя лаврисульфата натрия вызывает изменение окраски индикатора и органической фазы. Указываются характер и структура полученных соединений, техникадозирования, интерпретация механизма реакции, возможная интерференция и преимущества метода. Этот способ применяется с успехом для порошков, таблеток и в особенности для впрыскиваемых растворов. Установили метод дозирования для производных фенотиазина в фармацевтных смесях и в частности для впрыскиваемых растворов и для таблеток.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 283

Д.К. 543.432:547.869:615.7

INHALT

Gh. VASILIU und Fl. COCU

Alkaline Hydrolyse einiger α-n-Alkyl-2,5-Dimethylphenylazetonitrile. Wirkung der α-Alkylierung auf die Reaktivität.. 243

N. ANGHELESCU

Pentachlorphenol: Synthese, Eigenschaften, Verwendung 248

Gh. VASILIU und A. GIOABĂ

Chemie des Phenoxatellurins. Gewinnung einiger 2,8-Dichlorphenoxatellurine 253

M. MAN, V. JURCOVAN
und D. VASILESCU

Einige Aspekte der Verwendung des Harnstoffs bei der Herstellung der zusammengesetzten Düngemittel.. 256

T. D. IONESCU und GH. TUDORACHE

Anorganische synthetische Ionenaustauscher 263

A. ALOMAN, S. S. GORELIK
und V. M. MALOVEŢKAIA

Gewinnung der Lanthan-Halbleitertellure und des Zeriums La_2Te_3 und Ce_2Te_3 268

W. KRAFT

Einige Aspekte der Optimalnutzung der Produktionskapazitäten 271

C. CEAUŞELU

Wirtschaftsaspekte der Automation 280

F. M. ALBERT, H. AFTALION
und R. SIMIONOVICI

Bestimmung der organischen Basen und der quartären Ammoniumsalze mit anionischen oberflächenwirkenden Stoffen 283

L. ISTRĂTESCU GUŢI

Spezifität der Reagenzien 2,6-Dichlorphenolindophenol und Kaliumjodat gegenüber verschiedenen saueren Lösungen, die für die Extraktion der Askorbinsäure verwendet werden 287

KURZREFERATE

A. PAVEL

Einfluss der Erhaltungsdauer der soliden Teilchen in Wirbelschicht auf den Wärmaustauschkoeffizient 289

V. ARMEANU, P. COSTINESCU und
G. CĂLIN

Mikrospektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung des Bleis mit Hilfe der aus Anthranilsäure gewonnenen Azofarbstoffen 290

TECHNISCU-WISSENSCHAFTLICHE NEUHEITEN 292

CHRONIK 293

WIRTSCHAFTSINFORMATIONEN 298

NEUE BÜCHER 299

Gh. Vasiliu und Fl. Cocu: **Alkaline Hydrolyse einiger α-*n*-Alkyl-2,5-Dimethylphenylazetonitrile Wirkung der α-Alkylierung auf die Reaktivität**

Es wird die Reaktivität einiger α-*n*-Alkyl-2,5-Dimethylphenylazetonitrile im Verhältnis zu ihrer Grundstruktur auf Grund der bei der alkalischen Hydrolyse erzielten kinetischen Daten untersucht.
Es wird festgestellt, dass die Geschwindigkeitskonstanten sehr ähnliche Werte, wie die der entsprechenden Nitrile der α-Methylphenylazetonitrilreihe aufweisen. Verfolgt man die Werte der Äktivierungsentropie ΔS^* und der Aktivierungsenthalpie ΔH^* im Verhältnis zur Länge der mormalen Kette des α-Alkylradikals, wird eine starke sterische Hemmung der Solventierung bei den mit den Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Buthylradikal substitutierten Glieder festgestellt. Die Grösse der Aktivierungsenthrophie $\Delta\Delta S^*$, die im Verhältnis zur α-*n* Alkylphenylazetonitrilreihe berechnet wurde, weist auf eine differenzierte Wechselwirkung zwischen dem Methyl in Ortho und dem α-*n*-Alkylradikal, im Verhältnis zu dessen Länge hin.
Verfolgt man die Werte ΔS^* und $\Delta\Delta S^*$ im Rahmen der untersuchten Reaktionsreihe, geht hervor, dass bei substituierten Gliedern genügend langer α-*n*-Alkylradikalen, eine Begrenzung der freien Rotation um die Cα- Cβ-Bindung, als Folge der Interferenz mit dem Methyl in Ortho des aromatischen Kerns eintritt.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 234
D.K. 547:292'211:541.124.

Gh. Vasiliu und A. Gioabă: **Chemie des Phenoxatellurins. Gewinnung einiger 2,8-Dichlorphenoxatellurine**

Es wird die Gewinnung des 2,8-Dichlorphenoxatellurins-10,10-Dichlorids (durch die Wirkung des Tellurtetrachlorids auf 4,4'-Dichlordiphenyläthers), die Reduktion zu 2,8-Dichlorphenoxatellurin, sowie die Gewinnung des 2,0-Dichlorphenoxatellurins-10,10-Dibrom-, bzw. -10.10-Dijod der entsprechenden Derivate beschrieben.
Die Struktur des betreffenden Produkts wird durch das 2,8-Dichlorphenoxatin-10,10-Dioxyds nachgewiesen.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 253
D.K. 547.867.6'24.

M. Man, V. Jurcovan, und D. Vasilescu: **Einige Aspekte der Verwendung des Harnstoffs bei der Herstellung der zusammengesetzten Düngemittel**

Es wird die Kompatibilität des Harnstoffs mit einer Reihe einfacher Düngemittel sowie die Arten dargelegt, die bei dessen Verwendung durch einen Stickstoffzusatz erzielt werden können.
Fortfahrend wird das Herstellungsverfahren sowie die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Sorten 1-2-0, 2-1-0 und -1-1-1 auf Harnstoff- und Ammoniumphosphatbasis bzw. auch mit Kaliumchlorid beschrieben, wobei ihre Wärmestablität in besonderer Weise hervorgehoben wird.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 256
D.K. 631.89:661.717.5.

A. Aloman, S. S. Gorelik und V. M. Maloveţkaia: **Gewinnung der Lanthan-Halbeitertellure und des Zeriums La_2Te_3 unde Ce_3Te_3**

In letzter Zeit haben die Forschungen im Hinblick auf die Gewinnung neuer Halbleiterstoffe eine besondere Bedeutung erlangt. Im vorliegenden Aufsatz wird eingehend ein Verfahren zur Synthese der neuen Halbleiterverbindungen La_2Te_3 aus Elementen dargelegt und die Synthese- und Homogenisierungsbedingungen festgelegt.
Mit Hilfe der massenspektrometrischen Analyse wurde festgestellt, dass bis zu 1.100°C die Verbindungen La_2Te_3 und Ce_2Te_3 eine Wärmebeständigkeit aufweisen. Es wurden folgende technologischen Optimalparameter für 0,16—0,20 mm festgelegt: Druck 12 t/cm², Sintertemperatur 1 100°C und Sinterdauer 200 Stunden.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 268
D.K. 546.654/.655'241:621.315.592.

F. M. Albert, H. Aftalion und R. Simionovici: **Bestimmung der organischen Basen und der quartären Ammoniumsalze mit anionischen oberflächenwirkenden Stoffen**

Das Prinzip der Methode besteht in der Bildung des Laurysulfats der organischen Base im biphasischen Lösungsmittel (Wasser — Chloroform). Die beiden antagonistischen Stoffe wirken in stöchiometrischen Verhältnis aufeinander, ein geringer Überschuss an titrierter Larynatriumsulfatlösung bewirkt eine Änderung der Lakmusfärbung und die organische Phase.
Es werden die Kennzeichen und die Struktur der gewonnenen Verbindungen, die Dosierungstechnik, die Auswertung des Reaktionsmechanismus, die möglichen Interferenzen und die Vorteile des Verfahrens dargelegt. Das Verfahren wird mit Erfolg bei Pulver, Tabletten und vor allem in injektierbaren Lösungen angewandt. Es wurde ein Dosierverfahren für Derivate des Phenothiazins in pharmazeutischen Präparaten und vor allem für Ampullen und Dragees entwickelt.

Rev. Chim. **19**, nr. 5, 1968, p. 283
D.K. 543.432:547.869:615.7.

SOMMAIRE

Gh. VASLIIU et Fl. COCU

L'hydrolise alcaline de certains α-n-alkyl-2,5-diméthylphénylacétonitriles. L'effet de l' α-alkylation sur la réactivité 243

N. ANGHELESCU

Le pentachlore-phénol: sythèse, propriétés, utilisations 248

Gh. VASILIU et A. GIOABĂ

La chimie de la phénoxatellurine. L'obtention de certains dérivés de la 2,8-dichlorephénoxatellurine 253

M. MAN, V. JURCOVAN et D. VASILESCU

Certains aspects de l'utilisation de l'urée dans la fabrication des engrais composés 256

T. D. IONESCU et GH. TUDORACHE

Echangeurs d'ions synthétiques anorganiques 263

A. ALOMAN, S. S. GORELIK et V. M. MALOVEȚKAIA

L'obtention des tellures semiconducteurs de lanthane et de cérium, La_2Te_3 et Ce_2Te_3 268

W. KRAFT

Certains aspects de l'optimisation de l'utilisation des capacités de production 271

C. CEAUȘELU

Aspects économiques des automatisations 280

F. M. ALBERT, H. AFTALION et R. SIMIONOVICI

La détermination des bases organiques et des sels d'ammonium quaternaire par des substances anioniques superficiellement actives 283

L. ISTRĂTESCU GUȚI

La spécificité des réactifs 2,6-dichlorephénolindophenol et iodate de potassium à l'égard de différentes solutions acides utilisées dans l'extraction de l'acide ascorbique 287

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. PAVEL

L'influence de la durée du maintien des particules solides dans la couche fluidifiée sur le coefficient d'échange de chaleur 289

V. ARMEANU, P. COSTINESCU et G. CĂLIN

Microméthode spectrophotométrique pour le dosage du plomb à l'aide des colorants azoïques dérivés de l'acide anthranilique 290

NOUVELLES TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUE 292

CHRONIQUE 293

INFORMATIONS ÉCONOMIQUES 298

NOUVELLES LIVRES 299

Gh. Vasiliu et Fl. Cocu: **L'hydrolise alcaline de certains α-n-alkyl-2,5-diméthylphénylacétonitriles L'effet de l'α-alkylation sur la réactivité**

On étudie la réactivité de certains α-*n*-alkyl-2,5-diméthylphénylacétonitriles en fonction de leur structure, sur la base des données cynétiques obtenues par l'hydrolyse alcaline.
On constate que les constantes de vitesse ont des valeurs très rapprochées de celles des nitriles correspondants de la série de l'α-méthylphénylacétonitrile. En étudiant les valeurs de l'entropie d'activation ΔS^* et de l'enthalpie d'activation ΔH^* en fonction de la longueur de la chaîne normale du radical α-aljylique, on constate und forte inhibition stérique de la solvatation chez les termes substitués par des radicaux éthyl, *n*-propyl et *n*-bzutyl. La variation de l'entropie d'activation $\Delta\Delta S^*$ calculée en rapport de la série α-*n*-alkylphénylacétonitriles indique l'existance d'une interaction différencieé entre le méthyl de l'ortho et le radicalα-*n*-alkylique en fonction de la longueur de celui-ci.
En suivant les valeurs ΔS^* et $\Delta\Delta S^*$ dans le cadre de la série de réaction étudiée, on constate l'apparition chez les termes substitués par des radicaux α-*n*-alkyliques assez longs, une limitation de la rotation simple autour de la liaison $C\alpha - C_\beta$, en raison de l'interféreance avec le méthyl de l'ortho du noyau aromatique.

Rev. Chim. **19,** nr. 5, 1968, p. 243
C.D. 547: 292'211:541.124.

Gh. Vasiliu et A. Gioabă: **La chimie de la phénoxatellurine. L'obtention de certains dérivés de la 2,8-dichlorephénoxatellurine.**

On décrit l'obtention du 2,8-dichlorephénoxatellurine -10,10-dichlorure (par l'action du tétrachlorure de tellure sur le 4,4'-dichlore-diphényl-ether), la réduction de la 2,8—dichlore-phénoxatellurine, ainsi que l'obtention du 2,0-dichlorephénoxatellurine 1, 10-dibrome- et respectivement, des dérivés -10,10-diiode correspondants.
La structure du produit respectif a été démontrée à l'aide du 2,8-dichlore-phénoxatiin-10,10-dioxide

Rev. Chim. **19,** nr. 5, 1968, p. 253
C.D. 547.867.6'24.

M. Man, V. Jurcovan et D. Vasilescu: **Certains aspects de l'utilisation de l'urée dans la fabrication des engrais composés**

On présente la compatibilité de l'urée avec une série d'engrais simples, ainsi que les types que l'on peut obtenir lorsque celle-ci est utilisée comme source supplémentaire d'azote. On décrit ensuite la méthode de fabrication, ainsi que les propriétés physico-chimiques des types 1-2-0, 2-1-0, 1-1-1, à base d'urée et de phosphates d'ammonium, respectivement avec chlorure de potassium, en insistant sur la stabilité thermique de ceux-ci.

Rev. Chim. **19,** nr. 5, 1968, p. 256
C.D. 631.89:661.717.5.

A. Aloman, S. S. Gorelik et V. M. Maloveţkaia: **L'obtention des tellures semiconducteurs de lanthane et de cérium La_2Te_3 et Ce_2Te_3**

Les recherches visant à obtenir de nouveaux matériaux semi-conducteurs ont acquis une importance particulière ces derniers temps. Les auteurs ont élaboré en détail la méthode de synthèse à partir d'éléments, des nouveaux composés semiconducteurs La_2Te_3 et établi les régimes de synthèse et d'homogénisation. A l'aide de l'analyse spectrométrique de masse, on a constaté que jusqu'à 1 100°C, les composés La_2Te_3 et Ce_2Te_3 étaient stables du point de vue thermique. On a déterminé les suivants paramètres technologiques optimum pour 0,16—0,20 mm: pression 12 t/cm², température de la sintérisation — 1 100°C et durée de la sintérisation — 200 heures.

Rev. Chim. **19,** nr. 5, 1968, p. 268
C.D. 546.654/.655'241:621.315.592.

F. M. Albert, H. Aftalion et R. Simionovici: **La déterminnation des bases organiques et des sels d'ammonium quaternaire par des substances anioniques superficiellement actives.**

Le principe de la méthode consiste dans la formation du laurisulphate de la base organique dans le solvant biphasique (eau chlorophorme). Les deux antagonistes réagissent l'un sur l'autre, dans des propotions stoéchiométriques, un petit excès de solution titrante lauril sulphate de sodium provoquan le changement de la coloration de l'indicateur et la phase organique. On indique les caractères et la structure des composés obtenus, la technique de dosage, l'interprétation du mécanisme de réaction, les interférences possibles et les avantages de la méthode. La méthode s'applique, avec de bons résultats, aux poudres, aux comprimés et, plus particulièrement, aux solutions injectables.
Des méthodes de dosage ont été mises au point pour les dérivés de phénothiasine des mélanges pharmaceutiques et notamment pour les solutions injectables et les dragées.

Rev. Chim. **19,** nr. 5, 1968, p. 283
C.D. 543.432:547.869:615.7.

EUGEN ANGELESCU

La 19 februarie 1968 s-a stins din viață academicianul prof.dr. Eugen Angelescu, luminoasă figură de profesor și om de știință. A fost timp de mai multe decenii șeful catedrei de chimie organică la Facultatea de chimie a Universității din București, autorul unor valoroase lucrări de cercetare în chimia organică teoretică și aplicată, al primului tratat de chimie fizică apărut în limba română, întemeietorul școlii de chimie coloidală din țara noastră.

Eugen Angelescu s-a născut în anul 1896 la Rîmnicu-Vîlcea. Liceul l-a urmat la Craiova, iar în anul 1913 s-a înscris la Facultatea de științe din București. Întrerupînd studiile din cauza războiului, își ia licența în 1919 și este numit asistent la catedra de chimie agricolă. În 1920 obține, în urma unui concurs, o bursă de studii și pleacă la Roma pentru obținerea titlului de doctor în chimie. În timpul petrecut la Institutul de chimie din Roma, a funcționat voluntar ca asistent al profesorului Paternò în conducerea de doctorate. În anul 1922, întorcîndu-se în țară, își continuă activitatea didactică și științifică în calitate de asistent, iar în 1930 își dă examenul de docență și devine conferențiar de chimie-fizică la Facultatea de științe din București. În noiembrie 1936 este numit profesor titular al catedrei de chimie organică la Facultatea de chimie din București, funcție pe care o îndeplinește pînă în preajma sfîrșitului său.

Cursurile sale, dovadă vie a înaltei sale competențe științifice, vor rămîne vii în amintirea celor 40 de generații de studenți care le-au urmărit. Dar profunda vocație pedagogică a profesorului Angelescu a găsit un larg cîmp de aplicare și prin conducerea cercului științific studențesc de pe lîngă catedra de chimie organică, prin formarea și educarea cercetătorilor științifici care lucrau sub conducerea sa, precum și prin intensa sa muncă de răspîndire a cunoștințelor de chimie în rîndul maselor largi, prin numeroase articole de popularizare și conferințe.

Rodnica activitate didactică și științifică a profesorului Angelescu a fost răsplătită prin alegerea sa ca membru corespondent al Academiei Române, iar apoi ca membru titular al Academiei Republicii Socialiste România, acordîndu-i-se mai multe ordine și medalii. A ocupat funcții pe linie de Stat în institutele de cercetări și în învățămîntul superior, fiind director general al Institutului național de cercetări tehnologice, director adjunct al Centrului de cercetări de chimie organică al Academiei Republicii Socialiste România; a fost de asemenea prorector al Universității C. I. Parhon.

Eugen Angelescu a fost membru la „Association des Chimistes de France", membru la „Kolloid-Gesellschaft" (Germania) și a obținut premiul Asociației Chimiștilor din Franța.

★

Cercetările științifice publicate de E. Angelescu în peste 200 de lucrări apărute în revistele de specialitate din țară și de peste hotare au avut ca obiect chimia organică teoretică și coloizii organici de asociație.

Dispersiile coloidale și domeniul de trecere de la dispersii coloidale la soluții moleculare au fost studiate de E. Angelescu încă din 1930. Studiind proprietățile fizico-chimice ale unor sisteme cu gradul de dispersie variabil, el a observat pentru prima dată un fenomen care este astăzi cunoscut sub numele de „efectul Angelescu". În esență acest efect constă într-o dublă acțiune de solvatare și de dispersare exercitată de adaosul unei substanțe liofilizante asupra sistemelor coloidale; fenomenul este semnalat de apariția unor maxime de viscozitate concomitent cu minime de tensiune superficială, în funcție de concentrația adaosului.

Remarcînd rezultatele obținute de E. Angelescu, mai mulți specialiști în chimie coloidală de peste hotare au întreprins o serie de cercetări în aceeași direcție și au regăsit rezultate asemănătoare și la alte sisteme coloidale, confirmînd interpretarea dată de E. Angelescu. Dintre aceștia se menționează McBain, A. T. C. Lawrence, A. N. Bose, Per Eckwall. În „Traité de Chimie Organique" de V. Grignard, G. Dupont și A. Loquin, vol. XXII, este descris pe larg efectul Angelescu; de asemenea el este descris și în: „Kolloid Chemisches Taschenbuch", în „Coloizii" de A. V. Dumanschi, în „Physikalische Chemie der Kolloide" de S. M. Lipatov, „Advances in Colloid Science", „Handbuch der Kolloidwissenschaft" vol. 2; „Solubilisation and Related Phenomena" de M. E. Laing, McBain și E. Hutchinson, ș. a.

O dată cu crearea institutelor Academiei Republicii Socialiste România în anii puterii populare, a fost înființat și sectorul de chimie coloidală. Sub conducerea prof. E. Angelescu un colectiv de cercetători a efectuat o serie de lucrări în legătură cu efectul Angelescu. Rezultatele obținute sînt cuprinse în peste 100 publicații și au format obiectul a mai multor teze de doctorat.

Pentru a pune în evidență relațiile dintre proprietățile fizico-chimice și variația caracterului liofil al sistemelor coloidale respective, au fost alese ca model de studiu sisteme formate din sărurile acizilor grași superiori, care pot da dispersii care variază în mod gradat de la soluții moleculare la sisteme coloidale.

Acționînd asupra acestor sisteme prin modificarea factorilor care influențează interacțiunea fazei dispersate cu mediul de dispersiune, se modifică și gradul de liofilie sau de liofobie a sistemului, avînd drept urmare schimbarea dimensiunii și a structurii micelelor. În consecință variază și proprietățile fizico-chimice caracteristice care pot da astfel informații asupra sistemelor studiate.

Astfel, s-a arătat că viscozitatea soluților de săpun variază în funcție de cantitatea de crezol adăugată, prezentînd un maximum caracteristic, urmat de o porțiune liniară de creștere a viscozității. Acest maximum este cu atît mai pronunțat cu cît soluția este mai concentrată, cu cît temperatura este mai coborîtă, cu cît catena hidrocarbonată este mai lungă, și, în funcție de izomeria crezolului, în ordinea: orto, meta, para. Catenele nesaturate determină un maximum mai puțin pronunțat decît catena corespunzătoare saturată. Au fost studiate și sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici saturați cu 8—14 atomi de carbon în prezența și în absența electroliților cu cation comun, influența catenelor hidrocarbonate cu o dublă legătură și o grupare OH, influența izomeriei *cis-trans*.

Tensiunea superficială a soluțiilor de săpun prezintă, în funcție de cantitatea de crezol adaugată, un minimum simetric maximului prezentat de variația viscozității și care suferă influența acelorași factori. S-a arătat că acțiunea crezolului asupra micelelor coloidale produce o mărire a gradului de dispersie, concomitent cu o solvatare a particulelor coloidale. S-a emis ipoteza că acest efect se datorează pătrunderii dipolului crezolic în stratul palisadic al catenelor hidrocarbonate orientate, precum și legăturii prin punți de hidrogen a hidroxilului crezolic cu carboxilul acidului gras. În cazul amestecurilor de săpunuri, cel adaugat sistemului inițial joacă rolul de electrolit atunci cînd este în concentrații mici, iar atunci cînd concentrația săpunului adăugat crește, se formează micele mixte din cele două săpunuri.

Conductibilitatea electrică a soluțiilor de săpun crezolat a fost interpretată admițînd că crezolul produce, prin dispersiunea coloidului electrolitic, o creștere a numărului de particule încărcate, capabile să conducă curentul electric. S-a studiat variația conductibilității electrice atît în sol cît și la gelificarea unor săpunuri de sodiu cu diferite lungimi de catenă în prezența adausurilor care pot influența caracterul liofil al sistemului prin modificarea raportului dintre faza dispersată și mediul de dispersie.

Astfel s-a studiat histereza conductibilității electrice în diferite condiții experimentale, variind în special factorii care influențează caracterul liofil sau liofob al sistemului. Acest caracter a fost modificat fie prin adaosul unui agent liofobizant, ca acid liber în exces, sau un electrolit cu cation comun cu sarea acidului gras, fie un agent liofilizant, ca de exemplu crezolul sau un săpun cu catena mai scurtă, fie simultan un agent liofobizant și un agent liofilizant.

Studiindu-se cinetica gelificării săpunurilor cu lanț hidrocarbonat cuprins între 12—18 atomi de carbon, se conchide că scăderea lungimii catenei săpunurilor atrage după sine creșterea energiei de activare a gelificării. Mecanismul gelificării coloizilor electrolitici de asociație, energia de activare a acestui proces, depind atît de gradul de dispersie cît și de caracterul liofil al sistemului. Creșterea energiei superficiale a particulelor are ca urmare scăderea energiei de activare a gelificării, pe cînd accentuarea caracterului liofil al sistemului produce o creștere a energiei de activare a gelificării.

Histereza gelificării unor sisteme a fost studiată și pe cale turbidimetrică și a permis stabilirea unei corelații între caracterul liofil-liofob și temperatura de răcire; scăderea temperaturii de răcire imprimă sistemului un caracter mai liofob evidențiat printr-o histereză foarte marcată a turbidității. Au fost identificate trei etape în procesul de gelificare al stearatului de sodiu 0,1 M care caracterizează starea sistemului din punctul de vedere al capacității sale de a forma fie geluri liofobe — coageluri, cu tendința pronunțată de recristalizare, fie geluri liofile — liogeluri, fără tendință pronunțată de recristalizare, fie, la limită, soluri care nu gelifică în aceleași condiții de temperatură.

Coloizii electrolitici cationici au fost studiați punînd în acțiune influențe inductive asupra atomului pozitiv cu ajutorul unor substituenți, mărind sau micșorînd astfel polarizarea anionului, ceea ce are drept consecință modificări importante ale proprietăților coloidale. Au fost preparate unele săruri de amoniu cuaternar asupra cărora se pot preciza influențele exercitate atît de gruparea metil, situată în diferite poziții ale nucleului piridinic, cît și de natura anionului. A fost studiată solubilitatea sărurilor de cetil-picoliniu în apă și benzen, concentrația critică micelară și punctul Krafft. De asemenea a fost studiată variația tensiunii interfaciale a sistemului apă-benzen în prezența clorurei de N-cetil-picoliniu.

A fost stabilită o interesantă metodă de dozare a crezolilor izomeri, pe baza activității lor superficiale. Constatîndu-se că punctul de echivalență capilară este decalat față de punctul de echivalență stoechiometric, fenomenul a fost interpretat prin ipoteza unei hidrolize forțate în suprafață, ceea ce are ca urmare o greutate moleculară aparent mărită; a rezultat necesitatea unor factori de echivalență capilară care au fost determinați. S-a ajuns la concluzia că orientarea în suprafață a moleculelor de crezol este influențată de mărimea momentului dipolic și de factorul steric al izomerului respectiv. Situarea grupului metilic hidrofob în para susține ridicarea nucleului benzenic în apropierea perpendicularei pe suprafață, pe cîtă vreme situarea metilului în orto duce la o inclinare mult mai mare a nucleului pe suprafața soluției; izomerul meta se comportă intermediar.

Ecoul produs de lucrările de chimie coloidală ale profesorului E. Angelescu reiese din citarea „Școlii de coloizi a profesorului Angelescu" în tratatele de specialitate ale literaturii chimice universale.

★

În domeniul chimiei organice teoretice, multiplele lucrări ale lui E. Angelescu se pot grupa în jurul următoareler direcții mai importante:

Cercetările cu privire la adsorbția și la repartiția între două faze, s-au referit la repartiția unui acid alifatic între benzen și apă în prezența și în absența unor electroliți; la adsorbția comparativă a iodului pe mătasea viscoză și pe celuloza care a servit la fabricarea mătasei pentru a avea indicații asupra modificărilor structurale din timpul fabricației; la adsorbția dinamică din soluții printr-un filtru de cărbune; la adsorbția acizilor alifatici pe cărbune în prezența unei sări a acidului. A stabilit o relație între solubilitatea adsorbtivului în dizolvant și adsorbția lui pe cărbune și a demonstrat aplicabilitatea izotermei de adsorbție la repartiție.

Solubilitatea în amestecuri de dizolvanți a fost studiată cu ajutorul curbelor și a suprafețelor de echilibru între două faze lichide în peste 200 sisteme binare și ternare, ajungîndu-se la concluzii asupra selectivității dizolvanților polari pentru hidrocarburi și asupra valorii limitelor de aplicabilitate a metodelor analitice recomandate în literatură pentru studiul amestecurilor de hidrocarburi pe baza punctului de anilină sau în general pe baza punctului critic de solubilitate.

Prin cercetări cinetice asupra extracției zahărului din zaharoză pură sau în prezență de electroliți E. Angelescu a adus importante contribuții la mecanismul formării combinațiilor calcizaharate.

Problema vitezei de reacție în medii omogene a fost urmărită în special în cazul hidrolizei nitrililor, stabilindu-se relațiile respective cu căldurile de activare și constituția nitrililor; de asemenea în cazul vitezei de hidroliză a amidonului cu acizi minerali în prezența unor electroliți, precum și în cazul metodei iodometrice pentru dozarea rodanului.

Combinațiile moleculare dintre aminele aromatice și acizii alifatici au fost studiate cu ajutorul conductibilității electrice, arătîndu-se că se obțin curbe cu maximum bine marcat, deplasat spre amestecurile mai bogate în acid; cu ajutorul adsorbției simultane pe cărbune a combinațiilor aminelor aromatice cu acizii grași, ceea ce a dus la constatarea că aceste combinații nu se adsorb ca atare ci numai după o hidroliză prealabilă, aminele aromatice și acizii alifatici nerecombinîndu-se pe suprafața cărbunelui; prin aplicarea legii maselor, a studiat o serie de sisteme ternare, constatînd că unele sisteme prezintă curbe închise de solubilitate, cu temperaturi critice superioare și inferioare. Toate aceste cercetări au adus contribuții la lămurirea unor probleme de structură în ceea ce privește natura valenței homeopolare sau heteropolare care intervine în combinațiile studiate, în funcție de lungimea catenei hidrocarbonate a acizilor alifatici.

E. Angelescu a descoperit o nouă reacție fotochimică cercetînd sistemul oxido-reducător tiouree (derivați ai tiourei sau tioamide) plus albastru de metilen, în mediu acid, determinînd viteza de reacție a reducerii albastrului de metilen și influența pe care o exercită lumina asupra acestei reacții.

Pentru a studia tautomeria tiocarbonil-tioalcool, s-a determinat solubilitatea tiourei în amestecuri de solvenți donori de electroni (apă, piridină, dioxan) constatîndu-se o creștere a solubilității globale a tiourei în amestecurile care conțineau apă; acest fapt a fost explicat prin apariția formei tialice. Pentru a urmări influența pe care o exercită anumite grupări de atomi introduse în molecula tiourei prin efect inductiv sau electromer asupra apariției formei tialice, s-a cercetat și feniltioureea, tiosemicarbazida, feniltiosemicarbazida, bitioureea.

A obținut o nouă clasă de combinații de incluziune de tipul clatraților, tirozina fiind componentul de închidere. Alte combinații de incluziune formate de acizii colic, dezoxicolic, glicocolic și taurocolic cu acizii grași au fost puse în evidență în soluții. Prin obținerea unor noi aducți formați de uree au putut fi separați în antipozi optici epoxiesterii racemici, care nu pot fi separați în antipozi optici prin metodele clasice. Deși glicocolul este singurul aminoacid fără carbon asimetric în moleculă, s-a izbutit punerea în evidență a unor cristale de glicocol optic active.

A elaborat o metodă pentru determinarea noii constante a uleiurilor vegetale: „Punctul de furfurol" care poate fi aplicat la identificarea uleiurilor și la controlul proceselor tehnologice în care se produc modificări ale uleiului ca: hidrogenare, elaidinizare, oxidare, polimerizare etc.

Colaborînd la rezolvarea unor probleme de biochimie, a studiat regenerarea mediilor de cultură și influența acidului para-aminobenzoic și a altor factori vitaminici asupra dezvoltării streptococilor, obținîndu-se prețioase indicații terapeutice; fixarea histologică cu aldehidă formică, evoluția diurnă a unor culturi de zoospori.

★

E. Angelescu a depus o neobosită activitate pedagogică timp de o jumătate de secol pentru educarea a zeci de generații de chimiști în spiritul rigurozității științifice, a meticulozității experimentale, a unei desăvîrșite corectitudini. Cercetările sale asupra mecanismului reacțiilor și asupra naturii combinațiilor organice care se formează, studiul influenței dizolvanților, nu au fost desprinse de utilizarea practică; aplicarea cercetărilor sale a dus la ameliorarea unor procese tehnologice și la noi metode de control industrial. El a creat la noi în țară o adevărată tradiție în studiul chimiei coloidale, punînd bazele unei școli românești de chimie coloidală care a devenit bine cunoscută peste hotare. Prin personalitatea sa care întrunea calități profund omenești cu cele de savant, profesor, om de vastă cultură, precum și prin ampla sa activitate, profesorul, E. Angelescu a adus o mare contribuție prestigiului științei românești.

G. Vasiliu şi Fl. Cocu

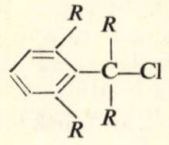
Hidroliza alcalină a unor α-*n*-alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrili.

Efectul α-alchilării asupra reactivităţii

Pentru a trage concluzii cît mai juste şi mai generale asupra reactivităţii substanţelor organice se foloseşte larg metoda comparării proprietăţilor fizice şi chimice ale substanţei cercetate cu proprietăţile corespunzătoare ale altor substanţe apropiate ca structură sau legate genetic de substanţa dată adică se studiază serii de reacţie.

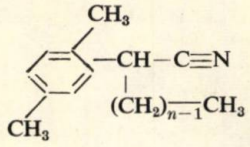
Comportarea particulară a sistemelor arilalifatice mult substituite în apropierea centrului de reacţie a făcut obiectul mai multor studii cinetice care au urmărit să stabilească relaţii cantitative între structura acestor substanţe şi reactivitatea lor. Majoritatea acestor studii au urmărit însă, fie numai influenţa substituienţilor din orto, fie numai influenţa substituienţilor din alfa faţă de centrul de reacţie. Se menţionează din prima categorie studiile efectuate asupra hidrolizei alcaline a benzoaţilor de metil *o*-substituiţi [1—3] şi studiul *o*-efectelor în reacţiile de substituţie nucleofilă S_N2 la clorurile de benzil *o*-substituite [4]. Din a doua categorie se menţionează studiul efectelor sterice în solvoliza clorurilor de aralchil [5], studiile asupra hidrolizei alcaline a arilacetonitrililor α-alchil-substituiţi [6—11] şi al α-alchilarilacetamidelor [12].

Charlton şi Hughes [13, 14] urmăresc interacţiunile substituienţilor α-metil şi *o*-metil în halogenurile de benzil de tipul I şi pun în evidenţă efectul de întîrziere sterică în substituţia bimoleculară:



I

În această lucrare se studiază reactivitatea unor 2,5-dimetilfenilacetonitrili α-alchilsubstituiţi de tipul II urmărindu-se efectul influenţei simultane a substituentului din alfa şi din orto asupra vitezei reacţiei de hidroliză alcalină a funcţiunii nitril:



II

în care

$n = 0—6$

PARTEA EXPERIMENTALĂ

α-*n*-Alchil-2,5-dimetilfenilacetonitrilii au fost obţinuţi prin alchilarea 2,5-dimetilfenilacetonitrilului cu halogenuri de alchil, în prezenţa amidurii de sodiu [24], fiind purificaţi prin trecerea în amidă şi deshidratarea, acesteia prin tratare cu $SOCl_2$ în benzen anhidru conform metodei aplicate anterior la purificarea α-alchilfenilacetonitrililor [25].

Constantele de viteză ale reacţiei de hidroliză alcalină a nitrililor au fost determinate la temperaturile de 99,8 şi 117°C în condiţiile experimentale descrise anterior [7], fiind calculate după ecuaţia reacţiilor bimoleculare cu mase neechivalente:

$$k_2 = \frac{1}{t\,(b\text{-}a)} \cdot \ln \frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)},$$

în care:

t este timpul, h;
a — concentraţia iniţială a nitrilului, moli/l;
b — concentraţia iniţială a hidroxidului de potasiu, moli/l;
x — cantitatea de amoniac degajată la timpul t, moli/l;
k_2 — constanta de viteză, $l.moli^{-1} \cdot h^{-1}$.

Valorile constantelor de viteză reunite în tabela 1 reprezintă media a cel puţin cinci determinări pentru fiecare temperatură. Parametrii de activare, ΔH^* şi ΔS^* au fost calculaţi din valorile constantelor de viteză la cele două temperaturi, utilizînd relaţiile menţionate într-o lucrare anterioară [11].

Influenţa α-alchilării asupra constantei de viteză

Din datele tabelei 1 se constată că substituţia hidrogenului din alfa cu radicalul metil aduce o scădere mare a constantei de viteză, scădere care se accentuează şi mai mult începînd cu radicalul etil.

Tabela 1

CONSTANTELE DE VITEZĂ LA HIDROLIZA ALCALINĂ A 2,5-DIMETILFENILACETONITRILILOR, L. MOL^{-1} H^{-1}

Nr. crt.	*R*	$k_2^{99,8°C}$	$k_2^{117°C}$
1	H	0,2362 ± 0,0061	0,5698 ± 0,0107
2	CH_3	0,1421 ± 0,0042	0,2667 ± 0,0048
3	C_2H_5	0,0613 ± 0,0019	0,2305 ± 0,0029
4	*n*-C_3H_7	0,0668 ± 0,0020	0,2107 ± 0,0037
5	*n*-C_4H_9	0,0507 ± 0,0023	0,1771 ± 0,0045
6	*n*-C_5H_{11}	0,0692 ± 0,0013	0,1736 ± 0,0036
7	*n*-C_6H_{13}	0,0587 ± 0,0021	0,1230 ± 0,0047

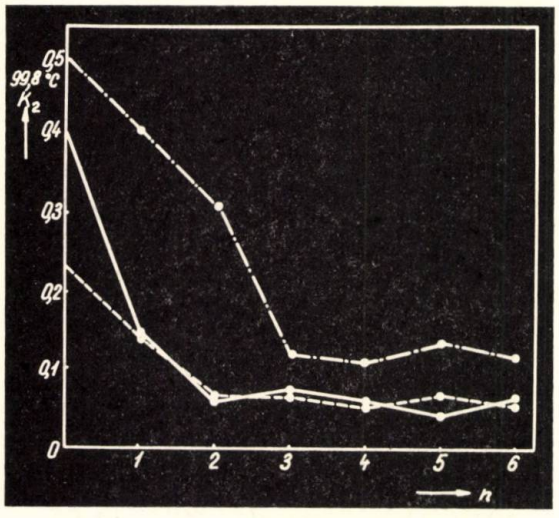
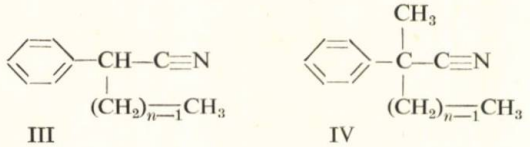


Fig. 1.

Creşterea în continuare a catenei normale a radicalului din alfa, nu mai aduce modificări importante, constantele de viteză fiind de acelaşi ordin de mărime. Comparînd constantele de viteză ale nitrililor din seria II cu cele ale nitrililor corespunzători din seria III studiată anterior [11], se constată că primii au valori de 2—3 ori mai mici, efect care se datoreşte în mod vizibil contribuţiei metilului din poziţia orto. În figura 1 este reprezentată variaţia constantei de viteză cu creşterea catenei normale a radicalului alchilic din α pentru seriile de nitrili II, III şi IV:



III IV

$n = 1—7$

Din figură se observă o comportare foarte apropiată a nitrililor din seriile II şi IV, ceea ce demonstrează că în cele două serii α-alchilarea are efecte întrutotul similare asupra constantei de viteză. Deşi nitrilii din seria 2,5-dimetilfenilacetonitrilului (II) sînt nitrili secundari, metilul din orto are o influenţă la fel de mare asupra constantei de viteză ca şi metilul din alfa, prezent în seria IV. Contribuţia efectului inductiv al grupării metil din orto la constanta de viteză este probabil destul de neînsemnată, această grupare fiind separată de centrul de reacţie printr-un număr mare de legături dintre care două legături simple carbon-carbon. Rezultă că în ambele serii efectul principal al grupării metil asupra constantei de viteză este de natură sterică.

Parametrii de activare

Valorile foarte apropiate ale constantelor de viteză pentru hidroliza alcalină a nitrililor din seriile II şi IV pot fi atribuite unei dispuneri asemănătoare a substituienţilor în apropierea centrului de reacţie în starea de tranziţie. Totuşi, avînd în vedere deosebirile în structura stărilor iniţiale pentru cele două serii de nitrili, trecerea lor la starea de tranziţie trebuie să fie însoţită de modificări energetice diferite. Aceste modificări se reflectă bine în valorile parametrilor de activare din a căror analiză se pot trage concluzii importante asupra modului cum se manifestă influenţa substituientului asupra reactivităţii. În tabela 2 sînt

Tabela 2

ENTALPIA ŞI ENTROPIA DE ACTIVARE PENTRU HIDROLIZA ALCALINĂ A NITRILILOR DIN SERIILE II, III ŞI IV LA 99,8°C

R	ΔH* kcal./mol^{-1}			ΔS* u.e.		
	II	III*	IV*	II	III*	IV*
H	14,2	14,1	8,1	—41,4	—38	—53,4
CH_3	9,8	8,1	13,2	—52,8	—53,4	—43,6
C_2H_5	21,5	10,0	9,8	—23,0	—50,6	—54,6
n-C_3H_7	18,6	11,5	10,1	—30,9	—48,7	—53,2
n-C_4H_9	20,5	15,0	13,2	—26,4	—39,5	—44,6
n-C_5H_{11}	14,6	18,1	14,7	—41,4	—30,6	—42,1
n-C_6H_{13}	11,7	15,2	12,1	—49,6	—38,6	—48,3

* Valorile ΔH* şi ΔS* pentru aceste serii au fost obţinute în lucrarea [11].

redate valorile entalpiei şi entropiei de activare, calculate pentru seria II precum şi valorile corespunzătoare pentru seriile III şi IV studiate anterior [11].

Reprezentînd grafic pentru seria II ΔH* în funcţie de ΔS* se obţine o linie dreaptă caracteristică (fig. 2) corespunzînd relaţiei liniare entalpie-entropie conform ecuaţiei [15, 16]:

$$\Delta H^* = \Delta H^*_o + \beta \Delta S^*$$

în care:

$\Delta H^*_o = 30{,}6$ kcal/mol este ordonata la origine a valorii ΔH* pentru $\Delta S^* = 0$;

β — temperatura izocinetică, $\beta = 388{,}0°K$.

Coeficientul de corelaţie $r = 0{,}993$. Relaţia liniară găsită între valorile ΔH* şi ΔS* este o indicaţie că pentru toţi termenii seriei, hidroliza are loc după acelaşi mecanism. Factorii structurali care determină ΔH* şi ΔS* trebuie să aducă prin urmare, contribuţii liniare. Corelaţia găsită în cazul acestei serii poate fi socotită ca un indiciu, că pentru toţi termenii săi, modificările care apar în apropierea centrului de reacţie la trecerea de la starea iniţială la starea de tranziţie sînt de aceeaşi natură. Cercetările anterioare arată că această regulă se aplică şi în cadrul fiecăreia dintre seriile III şi IV. Faptul că apar relaţii izocinetice diferite pentru seriile II şi IV, deşi constantele de

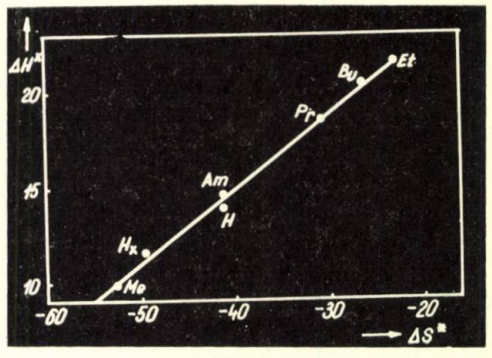


Fig. 2.

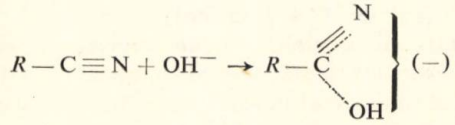
viteză sînt foarte apropiate pentru termenii corespunzători din cele două serii, dovedește că modificările care apar în apropierea centrului de reacție la trecerea de la starea inițială la starea de tranziție sînt diferite; efectul lor global asupra reactivității funcțiunii nitril, reflectată în valorile constantelor de viteză, rămîne însă similar. Contribuția factorilor structurali la constanta de viteză reiese mai clar urmărind variația parametrilor de activare cu creșterea catenei normale a radicalului alchilic în cadrul celor două serii de reacție (II și IV).

Entropia de activare

În figura 3 este reprezentată variația entropiei de activare ΔS^* în funcție de numărul de atomi de carbon al radicalului α-*n*-alchilic.

Comparativ cu nitrilii din seriile III și IV la seria II apare o deplasare a valorilor maxime ale entropiei de activare, spre termenii substituiți cu radicali cu catenă mai scurtă (de la $n = 4$ și 5 la $n = 2$, 3, 4). În același timp, valorile entropiei de activare la seria II pentru termenii avînd $n = 2$, 3 și 4 sînt mult mai mari decît valorile corespunzătoare ale nitrililor din seria IV, deși valorile constantelor de viteză sînt foarte apropiate.

Pentru a explica aceste valori este necesar să se ia în considerație diferența între energia liberă de solvatare a stării de tranziție și a stării fundamentale [17] în timpul reacției de hidroliză alcalină a funcțiunii nitril:



V

Solvatarea stării de tranziție ionice este mult mai puternică decît a stării fundamentale și, implicit, va avea o influență mare asupra reactivității. În același timp, solvatarea stării de tranziție este foarte sensibilă la efectele substituienților din apropierea centrului de reacție, efecte care pot fi de natură polară sau sterică. Grupările voluminoase din apropierea centrului de reacție, împiedică apropierea solventului de sarcina negativă a anionului (V) format în starea de tranziție și, ca atare, vor micșora stabilitatea acestei specii [18, 19].

Scăderea entropiei de activare la substituirea hidrogenului din alfa cu un radical metil (II, $R = CH_3$) poate fi atribuită micșorării numărului de niveluri energetice disponibile pentru starea de tranziție, comparativ cu starea inițială printr-un efect de volum [11]. În același timp, volumul relativ mic al metilului permite o solvatare puternică a stării de tranziție micșorînd astfel libertatea de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție; are loc și pe această cale o micșorare a entropiei de activare.

La trecerea de la termenul substituit cu radicalul metil (II, $n = 1$) la termenii imediat superiori (II; $n = 2$, 3 și 4) are loc o creștere deosebită a entropiei de activare ΔS^* indicînd o mare libertate de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție în starea de tranziție. Probabil, că datorită volumului lor mare de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ radicalii etil

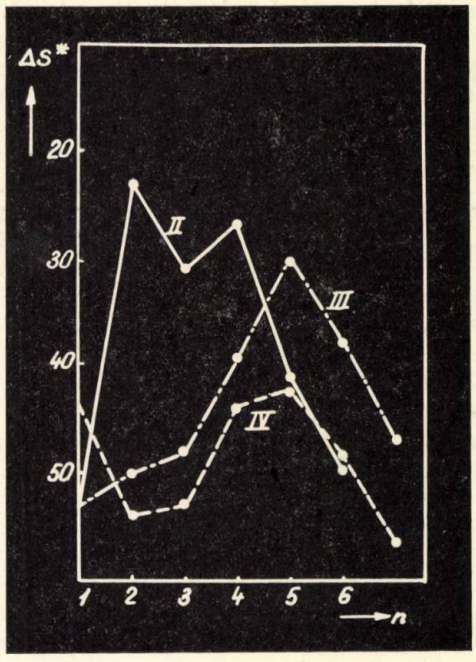
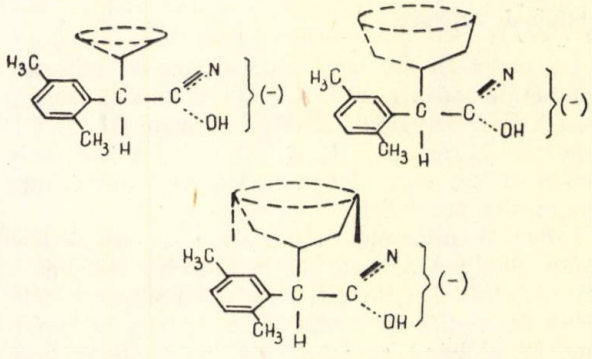


Fig. 3.

n-propil și *n*-butil produc o puternică împiedicare sterică a solvatării centrului de reacție în starea de tranziție:



VI

Valorile mari ale entropiei de activare și deci libertatea mare de mișcare a acestor radicali, indică de asemenea absența unei interferențe între radicalii din alfa și metilul din orto.

La termenii substituiți cu radicalii *n*-amil (II, $n = 5$) și *n*-hexil (II, $n = 6$) entropia de activare scade brusc indicînd o pierdere mare de mișcări interne în starea de tranziție. Probabil că în cazul acestor radicali nu mai sînt posibile conformații preferențiale, care să permită rotirea liberă în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$. Trebuie admisă o interferență a radicalului alchilic normal cu metilul din orto al radicalului 2,5-dimetilfenil. Ca urmare va avea loc o limitare a rotirii libere a radicalului alchilic, facilitîndu-se astfel solvatarea stării de tranziție, al cărei rezultat este scăderea observată a entropiei de activare.

Comparînd entropiile de activare ale nitrililor din seriile II și III, așa cum rezultă din figura 3, se constată valori mult mai mari la seria II pentru termenii

avînd $n = 2$, 3 și 4 față de termenii corespunzători ai seriei IV. Aceasta indică existența unei deosebiri nete între solvatarea stărilor de tranziție pentru cele două serii. În timp ce α-metilarea provoacă pierderea unui număr mare de mișcări interne în procesul activării, fiind posibilă o solvatare avansată a centrului de reacție, *o*-metilarea în cazul acestor termeni (II, $n = 2$, 3 și 4) lasă radicalilor legați de centrul de reacție o libertate de mișcare mult mai mare în starea de tranziție. Volumul lor de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ fiind mare, este împiedicat accesul moleculelor solventului la centrul de reacție și, în consecință, stabilitatea stării de tranziție este micșorată. Inhibiția sterică a solvatării stării de tranziție la acești termeni ($n = 2$, 3 și 4) este mult mai puternică la seria II decît la seriile III și IV. Consecința solvatării reduse a centrului de reacție în starea de tranziție este micșorarea constantei de viteză la valori similare cu cele obținute pentru hidroliza nitrililor terțiari corespunzători (IV, $n = 2$, 3 și 4) așa cum rezultă din figura 1.

Creșterea în continuare a catenei ($n = 5$, 6) are efecte similare asupra parametrilor de activare în cele două serii (II și IV), valorile entropiei de activare fiind însă vizibil mai scăzute decît pentru seria III. Este evident că în seriile II și IV are loc o limitare a libertății de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție a cărei consecință este o solvatare mai puternică a stării de tranziție comparativ cu seria nitrililor secundari (III, $n = 5$, 6).

Entalpia de activare

La concluzii similare duce și analiza valorilor entalpiei de activare ΔH^* care indică un salt mare la trecerea de la termenul substituit cu metil (II, $n = 1$) la termenii următori (II, $n = 2$, 3 și 4) ale căror entalpii de activare sînt neașteptat de mari, după cum rezultă din tabela 2.

Influența diferențiată a radicalilor α-*n*-alchilici asupra entalpiei de activare la hidroliza alcalină a acestor nitrili demonstrează că și atomii mai îndepărtați de centrul de reacție au o participare importantă în procesul activării, atît prin interacțiunea specifică cu radicalii vecini, cît și cu moleculele solventului.

Entalpiile de activare ΔH^* deosebit de mari pentru nitrilii (II, $n = 2$, 3 și 4) indică o puternică împiedicare sterică a solvatării în starea de tranziție și, implicit, o mare libertate de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție. Întrucît structura acestor nitrili în imediata vecinătate a centrului de reacție este analoagă, pentru a explica efectul substituienților legați de carbonul din alfa, este necesar să fie luat în considerație volumul lor de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$. Pentru a produce efecte atît de puternice, acești radicali *n*-alchilici (II, $n = 2$, 3 și 4) adoptă astfel de conformații încît volumul lor de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ să fie minim pentru a evita interferența cu radicalii vecini și, în primul rînd, cu metilul din orto al radicalului 2,5-dimetilfenil.

Compararea valorilor ΔH^* pentru seria 2,5-dimetilfenilacetonitrilului (II) cu cele obținute pentru seria α-metilfenilacetonitrilului (IV) arată o comportare net diferită pentru radicalii etil, *n*-propil și *n*-butil pentru ca la radicalii superiori să se obțină valori similare. La nitrilii terțiari (IV, $n = 2$, 3 și 4) datorită complicării structurii în apropierea centrului de reacție, apar forțe de repulsie de nelegătură între radicalii legați de atomul de carbon din alfa; drept consecință, apare o apropiere energetică a stării inițiale de starea de tranziție care se traduce prin valori relativ mici pentru entalpia de activare [11].

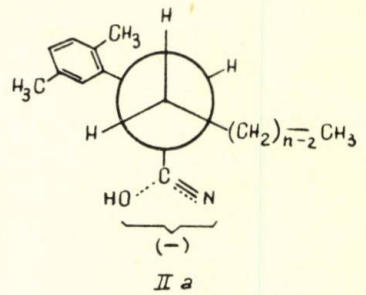
Se poate trage concluzia că metilul introdus la carbonul din alfa față de funcțiunea nitril (seria IV) are o influență importantă care se manifestă prin interacțiunile de nelegătură cu radicalii vecini încă din starea fundamentală. Admițînd că metilul din poziția 5 al radicalului 2,5-dimetilfenil are o influență constantă în întreaga serie II, răspunzător de modificările intervenite în reactivitatea nitrililor din această serie rămîne metilul din orto, care interacționează diferențiat cu radicalul α-*n*-alchilic în funcție de lungimea acestuia. Spre deosebire de alfa-metilare prezența metilului în poziția orto, nu exercită o influență vizibilă în starea fundamentală; în schimb, în starea de tranziție, interacțiunile sale cu radicalii vecini și moleculele solventului sînt foarte puternice. De aici rezultă diferențe energetice mari între starea fundamentală și starea de tranziție, acestea reflectîndu-se în valorile mari ale entalpiei de activare.

Radicalul *n*-amil (II, $n = 5$) produce o scădere vizibilă a ΔH^* (de la 20,5 la 14,6 kcal/mol) care se accentuează și mai mult la radicalul *n*-hexil (II, $n = 6$) astfel că ΔH^* ajunge de același ordin de mărime cu valoarea termenului corespunzător din seria IV (11,7 față de 12,1 kcal/mol).

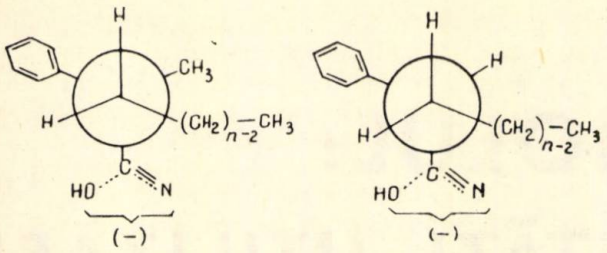
Rezultă că lungimea catenei radicalilor *n*-amil și *n*-hexil este suficientă pentru apariția interferenței cu metilul din orto al nucleului aromatic și ca urmare, apar forțe de repulsie de nelegătură între acești radicali, forțe care tind să micșoreze stabilitatea stării fundamentale, apropiind-o energetic de starea de tranziție. În același timp, este limitată rotirea liberă a radicalului în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ și, în consecință, gradul de solvatare al stării de tranziție crește mărind stabilitatea acestei stări. Efectul global al acestor fenomene este micșorarea entalpiei de activare ΔH^*.

Starea de tranziție

Avînd în vedere mecanismul general acceptat pentru hidroliza alcalină a nitrililor [20] conform căruia determinant de viteză este primul stadiu al reacției, care constă în atacul ionului oxidril asupra funcțiunii nitril, starea de tranziție pentru cele trei serii de nitril poate fi reprezentată prin structurile următoare:



II a



IV a

III a

Din compararea structurii acestor stări de tranziţie (IIa, IIIa şi IVa) se deduce uşor că comportarea diferită la hidroliză a nitrililor corespunzători cu creşterea catenei normale a substituientului α-alchilic, se datoreşte în primul rînd interacţiunii specifice a substituienţilor între ei, şi cu centrul de reacţie şi a întregului complex activat cu moleculele solventului. Aceste interacţiuni complexe se reflectă bine în valorile parametrilor de activare. Admiţînd că gruparea metil din poziţia 5 a radicalului 2,5-dimetilfenil se manifestă numai prin efectul său polar, constant în toată seria II, se poate urmări influenţa grupării *o*-metil asupra reactivităţii întregii acestei serii comparativ cu influenţa grupării α-metil asupra reactivităţii în seria IV.

Tabela 3

VARIAŢIA ENTROPIEI DE ACTIVARE ΔΔS* LA *o*-METILAREA ŞI α-METILAREA *n*-ALCHILFENILACETONITRILILOR

R	$\Delta\Delta S^* = \Delta S^*_{II} - \Delta S^*_{III}$ u.e.	$\Delta\Delta S^* = \Delta S^*_{IV} - \Delta S^*_{III}$ u.e.
CH_3	+0,2	+10
C_2H_5	+27	— 4
n-C_3H_7	+17,1	— 5
n-C_4H_9	+13,1	— 4,5
n-C_5H_{11}	—11,4	—12
n-C_6H_{13}	—11,6	—10

În tabela 3 sînt redate variaţiile entropiilor de activare ΔΔS* ca diferenţa dintre entropiile de activare ΔS* pentru hidroliza nitrililor din seria II, respectiv IV şi entropiile de activare pentru hidroliza nitrililor din seria III. Acestea pot fi considerate ca reprezentînd efectul *o*-metilării şi respectiv α-metilării asupra entropiei de activare la hidroliza alcalină a α-*n*-alchilfenilacetonitrililor.

Făcînd abstracţie de primul termen, substituit cu radicalul metil (II, IV, $n = 1$), între comportarea celor două serii de reacţie apar diferenţe semnificative.

Pentru seria IV se obţin valori negative ale ΔΔS* care sînt maxime la radicalii *n*-butil şi *n*-amil (IV, $n = 4$ şi 5). Substituţia hidrogenului din alfa cu o grupare metil face ca în procesul activării să crească compresia sterică între substituienţii legaţi de centrul de reacţie, astfel încît, cu excepţia primului termen (IV, $n = 1$) în toată seria IV activarea este însoţită de o pierdere mare de mişcări interne. Acest efect al α-metilării asupra ΔΔS* concordă bine cu regula lui Price şi Hammett [21] şi Taft [22, 23].

Efectul *o*-metilării asupra ΔΔS* nu respectă această regulă aşa cum se poate constata urmărind datele din tabela 3. Valorile pozitive ale ΔΔS* arată că în procesul activării se păstrează în mare parte libertatea de mişcare a radicalilor legaţi de centrul de reacţie. Pe măsură ce creşte catena normală a radicalului α-alchilic, valorile lui ΔΔS* scad continuu, ajungînd ca la termenii substituiţi cu radicalii amil şi hexil (II, $n = 5, 6$) să devină negative şi de acelaşi ordin de mărime valorile corespunzătoare obţinute la seria IV. Rezultă că pierderea de mişcări interne în procesul activării, provocată de *o*-metilare devine importantă numai cînd catena substituientului α-*n*-alchilic este suficient de lungă (II, $n = 5, 6$) pentru a putea interfera cu metilul din orto care-i limitează astfel rotirea liberă în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$.

Efectul *o*-metilării asupra reactivităţii nitrililor (seria II) este deci important numai în măsura în care se combină cu efectul unui substituient α-alchilic. Efectul combinat al *o*-metilării şi α-alchilării se manifestă mai ales asupra gradului de solvatare a centrului de reacţie şi depinde de lungimea substituientului α-*n*-alchilic.

Comportarea la hidroliză a 2,5-dimetilfenilacetonitrililor α-*n*-alchilaţi, (II) demonstrează importanţa influenţei atomilor mai îndepărtaţi de centrul de reacţie asupra reactivităţii funcţiunii cît şi importanţa fenomenelor de solvatare la hidroliza alcalină a nitrililor.

Bibliografie

1. Chapman, N. B., Schorter, J. şi Utley, J. P. H. În: J. Chem. Soc. 1963, p. 1 291.
2. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 5 239.
3. Bowden, K., Chapman, N. B. şi Shorter, J. În: J. Chem. Soc., 1964, p. 3 372.
4. Bunnett, J. F. şi Reinheimer, J. D. În: J. Amer. Chem. Soc., **84**,, 1962, p. 3 284.
5. Fischer, A., Stedman, D. I. şi Vaughen, J. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 751.
6. Angelescu, E., Vasiliu, G. şi Rădvan, S. În: Bull. Soc. Sci. Acad. Roum. XXIII, 1939, p. 220.
7. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Nan, F. În: Studii şi cercetări de chimie, Academia Republicii Socialiste România, 3, 1961, p. 459.
8. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Greff, C. În: Studii şi cercetări de chimie, Academia Republicii Socialiste România 3, 1961, p. 477.
9. Angelescu, E., Vasiliu G., Zăvoianu, D. şi Ivan, L, În: Studii şi cercetări de chimie, Academia Republicii Socialiste România 1962, p. 312.
10. Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. chim. **18**, 1967, p. 129.
11. Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **12**, 1967, p. 1 141.
12. Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 587.
13. Charlton, J. C. şi Hughes, E. D. În: J. Chem. Soc., 1956, p. 860.
14. Charlton, J. C. şi Hughes, E. D. În: J. Chem. Soc., 1957, p. 855.
15. Leffler, J. E. În: J. Org. Chem., **20**, 1955, p. 1 202.
16. Leffler, J. E. În: J. Org. Chem. **31**, 1966, p. 533.
17. Hudson, R. F. În: J. Chem. Soc., **B**, 1966, p. 761.
18. Hammond, G. S. şi Hogle, D. H. În: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 338.
19. Goering, H. L., Rubin, T. şi Newman, M. S. În: J. Amer. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 787.
20. Remick, A. E. „Electronic Interpretation in Organic Chemistry", 1949, p. 424.
21. Price, F. P. jr. şi Hammett, L. P. În: J. Amer. Chem. Soc., 1941, p. 2 387.
22. Taft, R. W. jr. În: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 4 534.
23. Taft, R. W. jr. „Prostranstvennie effecti v organicescoi himii" cap. 13, Moscva, 1960, p. 658, 673.
24. Vasiliu, G. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 259.
25. Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim., **18**, 1967, p. 2.

Catedra de chimie organică a Facultăţii de chimie Universitatea — Bucureşti

△ △ △

N. Anghelescu

PENTACLORFENOLUL: SINTEZĂ, PROPRIETĂȚI, UTILIZĂRI

Majoritatea materialelor organice, lemn, piele, hîrtie, textile, lacuri, emailuri și chiar materialele plastice, nu rezistă la acțiunea microorganismelor și în special la anumite ciuperci. Acțiunea agresivă a acestora este deosebit de intensă în condiții de temperatură și umiditate ridicată ale climatului tropical umed sau în situații similare în zona temperată.

Dezvoltarea acestor ciuperci poate fi împiedicată prin folosirea de substanțe fungicide.

Literatura de specialitate indică numeroase fungicide dintre care pentaclorfenolul s-a impus pe plan mondial ca un produs de mare tonaj.

Pe lîngă proprietățile sale fungicide, pentaclorfenolul poate fi folosit ca ierbicid selectiv sau total, ca insecticid pentru combaterea termitelor, moluscocid etc.

S-a constatat că prin introducerea clorului în molecula fenolului sporesc proprietățile sale fungicide.

În 1932, brevetul S.U.A. 1881617 propune utilizarea derivaților cloruraţi ai fenolului ca impregnanți pentru conservarea lemnului [1].

Derivații di-, tri- și tetracloruraţi nu au căpătat utilizării practice din cauza unor însușiri nesatisfăcătoare, ca: volatilitate ridicată, solubilitate relativ bună în apă și miros neplăcut.

Proprietățile pentaclorfenolului (PCF): o stabilitate chimică foarte bună, practic insolubil în apă, tensiune de vapori scăzută și un preț redus, au contribuit într-o măsură hotărîtoare la introducerea sa în producția industrială încă din 1936.

Metode de sinteză

Pe plan mondial PCF se obține prin două metode mai importante, în funcție de materia primă care se utilizează:

— Valorificarea izomerilor inactivi de HCH sub formă de hexaclorbenzen care prin hidroliză alcalină trece în pentaclorfenol. Sinteza PCF prin această metodă a fost realizată în țara noastră la nivel de pilot productiv din 1952.

— Clorurarea catalitică a fenolului în stare topită sau în mediu de solvent, la PCF.

În practica industrială se aplică ambele metode în funcție de disponibilul de izomeri inactivi de HCH sau de fenol, de cantitatea necesară de PCF și de puritatea produsului finit.

În literatură sînt menționate numeroase procedee de preparare a PCF folosind fenolul ca materie primă. Principial procedeele descrise diferă în funcție de catalizatorul utilizat, astfel:

a. Se clorurează fenolul între 50 și 90°C fără catalizator pînă ce se obține un amestec de diclorfenol și triclorfenol. Se adaugă 1—3% $AlCl_3$, față de fenol și se continuă clorurarea la PCF la temperatura de pînă la 190°C [2, 3, 4].

b. Amestecul de di- și triclorfenol sau numai de triclorfenol se clorurează în prezență de 1—3% $FeCl_3$, respectiv fier drept catalizator. Clorurarea se efectuează pînă la temperatura de maximum 140°C la PCF [5, 6].

c. Clorurarea fenolului în prezență de telur [7], $SbCl_3$, iod, sînt mai puțin citate în literatură [6].

d. Fenolul clorurat la triclorfenol este dizolvat într-un solvent inert (CCl_4, triclorbenzen), se adaugă $FeCl_3$ sau Fe și se continuă clorurarea la 70—85°C, pînă la PCF [8, 9, 10].

Purificarea PCF se face prin distilare în vid [4] sau prin dizolvare într-o soluție de hidroxid de sodiu. Pentaclorfenolatul de sodiu obținut în soluție se filtrează de produsele insolubile, apoi se precipită PCF cu o soluție de acid clorhidric [5, 6, 9].

Procedeul de clorurare a fenolului în stare topită prezintă avantajul că se realizează într-o singură fază, comportă o instalație simplă deci investiții minime și o productivitate ridicată. Procedeul prezintă inconvenientul că PCF obținut conține impurități.

Clorurarea fenolului în mediu de solvent se realizează la temperaturi joase (70—85°C), dar aparatura trebuie completată cu o instalație de recuperarea a solvenților.

Dintre procedeele menționate, s-a studiat în laborator procedeul de clorurare a fenolului în stare topită în prezența fierului sub formă de șpan sau pilitură, drept catalizator.

Lucrările efectuate sînt redate în cele ce urmează.

Partea experimentală

După stabilirea parametrilor de laborator pentru sinteza PCF prin clorurare a catalitică a fenolului într-o aparatură de sticlă, s-au continuat experiențele într-o aparatură metalică.

Instalația este formată dintr-un clorurator de formă cilindrică, confecționat din oțel V_2A (raportul între înălțimea vasului și diametru este 3/1).

Cloruratorul este prevăzut cu: un agitator cu turație variabilă, manta de încălzire și răcire, gură de încărcare, termometru, barbotor de clor, știuț de golire și un refrigerent pentru conducerea gazelor rezultate din reacție formate din acid clorhidric la un vas de absorbție.

Modul de lucru

Se încarcă reactorul cu 4,7 kg fenol, apoi sub agitare între 55—80°C are loc clorurarea timp de 3 ore, cînd se introduce 9 kg clor. Produsul clorurat este un amestec de di- şi triclorfenol care corespunde la un conţinut de 2,535 atomi clor/mol fenol.

În clorurator se introduc 50 g şpan sau pilitură de fier, drept catalizator, şi se continuă clorurarea timp de 2 ore la 105—119°C, după aceea o oră între 115 şi 125°C, şi apoi o oră între 125 şi 138°C.

Cantitatea totală de clor utilizată în reacţie după introducerea catalizatorului este de 11,5 kg. Clorul se introduce în primele 3 ore cu un debit de 3 kg/h, iar între 125 şi 138°C cu un debit de 2,5 kg/h.

Se obţin 12,6 kg produs de culoare gris-închis cu un conţinut de 98% fenol clorurat.

Punctul de congelare al produsului finit este de 174—175°C, iar conţinutul în clor determinat prin combustie este de 66%.

Produsul tehnic conţine 0,9% substanţe insolubile într-o soluţie de hidroxid de sodiu. Se foloseşte ca atare fără alte purificări.

Observaţii

— Factorul hotărîtor în tehnologia de fabricaţie a PCF este respectarea temperaturii de reacţie în timpul clorurării în special după adăugarea catalizatorului. Temperatura de reacţie nu trebuie să depăşească 140°C pentru a evita formarea de produse secundare, care sînt insolubile în hidroxid de sodiu (răşini).

— Cantitatea de catalizator (Fe) raportată la fenol este de 0,75—1,5%. Adăugînd o cantitate de peste 2% catalizator, produsul capătă o culoare roşcată datorită conţinutului ridicat de răşini. Scăzînd cantitatea de catalizator sub 0,4%, clorurarea durează mai mult (15—20 ore) produsul brut este mai pur, dar procedeul nu este economic. Catalizatorul se adaugă după ce fenolul s-a clorurat la diclorfenol şi triclorfenol şi nu se introduce direct în fenol.

— Cu aceeaşi instalaţie se poate prepara 2,4-diclorfenolul, 2,4,6-triclorfenolul sau pentaclorfenolul.

— Pentru a avea o conversie ridicată a clorului la instalaţia industrială se recomandă un al doilea reactor, astfel ca excesul de clor din primul reactor să reacţioneze în al doilea.

Pentaclorfenolul se prezintă sub formă de cristale de culoare albă, cu miros caracteristic de fenol, p.t. = 191°C.

Este stabil şi nu se descompune la încălzire decît la 309°C. Tensiunea de vapori este de 0,00017 mm la 20°C.

Are solubilitate redusă în apă (18 p.p.m. la 27°C), solubil în solvenţi organici, ca: alcool metilic, alcool etilic, acetonă, solubilitate în motorină este de 4 g PCF/100 g soluţie la 30°C, şi 9 g PCF/100 g soluţie la 50°C.

PCF cristalizează din soluţie alcoolică ca monohidrat ($C_6Cl_5OH \cdot H_2O$) cu p.t. = 174°C.

Reacţionează cantitativ cu alcaliile şi dă săruri alcaline. Cu hidroxidul de sodiu se obţine pentaclorfenolatul de sodiu care cristalizează cu o moleculă de apă. Solubilitatea în apă la 25°C este de 33 g/100 g.

Nu reacţionează cu NH_3 în soluţie apoasă, însă prin barbotare cu NH_3 gazos în PCF topit se obţine sarea de amoniu a PCF sub formă de cristale complet solubile în apă; sublimă fără reziduu [11].

Sărurile metalelor grele Hg, Cu, Pb etc. sînt practic insolubile în apă.

Cu aminele se obţin săruri de amină a PCF, iar cu alcoolii şi acizii organici (sau cloruri acide) rezultă eterii şi esterii corespunzători.

PCF reacţionează cu acidul azotic, rezultînd chinone.

Pentru a obţine produse stabile la temperaturi joase se dizolvă PCF într-o soluţie apoasă de hidroxid de sodiu în alcool etilic. Produsul rezultat este stabil la 0°C conţine 40,6% pentaclorfenolat de sodiu şi se diluează cu apă în orice proporţie [12].

Forme de comercializare şi aplicare

PCF se comercializează ca atare, sub formă de concentrat emulsionabil sau soluţie într-un solvent petrolier (motorină). Se livrează apoi sub formă de sare de sodiu, care se prezintă sub formă de cristale sau granule, sare de cupru sau alte săruri, esteri etc.

Concentratul emulsionabil conţine 5—20% PCF, 75—94% hidrocarburi aromatice şi 1—5% emulgator, este comercializat sub denumirea de Santophen 20 şi Dowcide 7 [13].

Pentaclorfenolul utilizat la impregnarea lemnului (stîlpi, traverse de cale ferată etc.) se aplică în doză de 10 kg/m³ lemn în soluţie cu 5% PCF în motorină. Impregnarea lemnului se face sub presiune.

În procedeele noi citate în literatură, impregnarea lemnului constă în înmuierea acestuia într-o soluţie de PCF dizolvat într-un amestec de propan şi butan sub presiune. Se lucrează alternativ cu presiune şi cu vid pînă ce se introduc 5 kg PCF/m³ lemn. Lemnul astfel impregnat cu cristale de PCF are aceleaşi proprietăţi cu lemnul impregnat cu PCF dizolvat în solvenţi petrolieri. Procedeul este convenabil şi se aplică la impregnarea stîlpilor de telegraf şi telefon [14].

O soluţie de 5% PCF în izobutan cu 5—8 cetone şi eteri poate fi aplicată pentru impregnarea stîlpilor de telegraf [15].

Ca produsul condiţionat să posede proprietăţi ignifuge se înlocuieşte 50% din solventul petrolier cu hidrocarburi clorurate [16].

Pentaclorfenolatul de sodiu se aplică prin dizolvare în apă înainte de utilizare.

Utilizări

Pentru a arăta importanţa acestui produs care are domenii atît de diferite de aplicaţie este necesar să se facă o sistematizare a utilizărilor PCF în mai multe grupe, astfel:

A. **FUNGICIDE**

a. *Conservarea lemnului*

Lemnul este supus influenţei unor serii de agenţi dăunători, diferite ciuperci, insecte (în special termite) intemperii etc. Rezultatul se concretizează prin pierderi însemnate care se pot evita în mare măsură prin impregnarea lemnului.

Lemnul impregnat utilizat în construcţii, articole de manufactură din lemn şi pentru scopuri speciale trebuie să aibă calităţi suplimentare: să fie incolor,

fără miros, să permită vopsirea suprafețelor tratate, să fie hidrofob și să reziste la foc.

Lemnul impregnat cu PCF își păstrează aspectul exterior neschimbat, este curat, nu se decolorează, are un miros ușor sau de loc și poate fi vopsit la fel de ușor ca și lemnul neimpregnat.

De aceea PCF este utilizat pentru impregnarea lemnului la construcții de case, clădiri, vapoare, vagoane de cale ferată și în alte domenii unde se cere, pe lîngă remanența acțiunii de conservare, păstrarea aspectului natural al lemnului.

Din cantitatea de lemn care este supusă tratamentului de impregnare, o mare parte este constituită din traverse de cale ferată, stîlpi de telegraf, telefon etc.

Cea mai utilizată substanță pentru impregnare este creozotul de huilă a cărei folosire are o vechime de aproape 100 ani. Efectul impregnării cu creozot de huilă este prelungirea „vieții" traverselor de cale ferată de la 5,5 la 27—30 ani, deci o durată de 5—6 ori mai mare.

PCF dizolvat într-un solvent petrolier în soluție de 5% poate înlocui creozotul de huilă. Se consideră că PCF are o eficacitate în timp cel puțin egală cu a creozotului de huilă [17].

S-a stabilit că în cazul ciupercilor xilofoge *Coniphora Cerebella* și *Polystictus versicolor*, PCF are o acțiune toxică de 8,3 ori, respectiv 5,2 ori mai mare decît a creozotului de huilă [18].

Lemnul impregnat cu PCF pentru scopuri horticole (sere), în condiții de umiditate și căldură, s-a dovedit a nu fi fitotoxic [19].

Dintr-o serie de experiențe s-a stabilit că între noile fungicide folosite la conservarea lemnului cel mai promițător este pentaclorfenolatul de cupru [20].

Sarea de sodiu a PCF are aceeași acțiune ca și PCF.

Pentru a se forma compuși insolubili pe fibra lemnului, aceasta, după ce se impregnează cu o soluție de 0,5—5% pentaclorfenolat de sodiu, se tratează cu o soluție de 0,1—1,5% acid fluosilicic [21].

b. *Hîrtie și celuloză*

În fluxul de fabricație și depozitare a hîrtiei se dezvoltă microorganisme, geluri, mucegaiuri care se combat cu PCF și sărurile sale.

Rezultate bune s-au obținut la impregnarea hîrtiei cu pentaclorfenolat de sodiu, în condiții de tropicalizare [23], sau la tratarea pulpei de celuloză din paiele umede [24].

La noi în țară s-a aplicat pe scară industrială combaterea microorganismelor de pe celuloza din paie la fabrica „PALAS" din 1961. Se folosește pentaclorfenolatul de sodiu în doză de 500 g/t celuloză, în soluție apoasă cu o concentrație de 5 g/l.

c. *Textile*

Pentaclorfenolatul de cupru se folosește la tratamentul fibrelor celulozice pentru a le face rezistente la umiditate [25]. Esterul lauric al PCF se utilizează pentru a mări rezistența textilelor la mucegaiuri în condiții de mare umiditate [21], pentru țesăturile de bumbac expuse la soare și acțiunii microbiologice [27].

Esterul benzoic al PCF este un agent superior pentru combaterea mucegaiului la țesăturile de bumbac.

Esterii sînt preferați la tratarea țesăturilor deoarece au o volatilitate scăzută, iar pierderile prin spălare cu soluții alcaline sînt mai mici.

d. *Materiale plastice*

Articolele de materiale plastice folosite pentru îmbrăcăminte, tratate cu PCF sub formă de săruri de cupru, cadmiu sau zinc, au proprietăți fungicide și bactericide [29].

Policlorura de vinil cu un adaos de 0,5% pentaclorfenolat de sodiu poate fi folosită în construcții de silozuri alimentare pentru combaterea microorganismelor [30].

Stabilitatea materialelor plastice la lumina U.V. se îmbunătățește cînd li se adaugă 2—2,5% pentaclorfenolat de bariu [31].

La Institutul de cercetări electrotehnice, București, s-au făcut experiențe cu diferite materiale fungicizate (policlorură de vinil, textile, mase de turnare) în diferite medii de ciuperci și s-a constatat că PCF ca atare și sarea de sodiu, comparativ cu alte fungicide, au avut cea mai bună acțiune fungicidă.

Aparatura electrică în condiții de temperaturi ridicate și umiditate este distrusă de către microorganisme și în special de mucegaiuri. Un adaos de 2% PCF la materialele de protecție a dat rezultate bune în combaterea *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *Penicillium luteum* [32].

e. *Vopsele*

Pentru combaterea bacteriilor în cazul folosirii vopselelor în climat tropical se adaugă 1—2% PCF [33].

Vopselele pe bază de latex conțin 0,1% PCF pentru a preveni creșterea microorganismelor, ca: *Pseudomonas*, *Aerobacter* și *Proteus* [34]. Vopseaua din policlorură de vinil cu PCF este folosită la corăbii [35].

f. *Adezivi pe bază de amidon și dextrină.* Aceștia sînt ușor atacați de bacterii și mucegaiuri. Un adaos de 0,5—0,2% pentaclorfenolat de sodiu asigură o protecție satisfăcătoare [36].

g. *Fermentare*

Pentru combaterea microflorei la melase de la sfecla de zahăr se folosește 30 g pentaclorfenolat/t melasă. Prin introducerea antisepticului în mediu de fermentare crește randamentul în alcool [37].

Adăugarea de 0,2 mg PCF/l melasă de la trestia de zahăr crește și accelerează producția de acid glutamic [38].

h. *Conservarea pieilor din industria tăbăcăriei*

Se poate realiza prin adăugarea de PCF ca fungicid [39].

Pentru a preveni descompunerea taninului în soluție de către microorganisme se adaugă 1% pentaclorfenolat de sodiu [40].

i. *Materiale de construcție*

PCF se adaugă la betoanele folosite la construcțiile de canalizare a apelor reziduale pentru combaterea bacteriilor [41]. Un adaos de 0,1—0,5% pentaclorfenolat de sodiu la ipsos sau beton îi conferă o bună aderență pe suprafață, crește rezistența, reduce contracția și fisurile [42].

j. *Agricultură*

Trei firme japoneze livrează pentaclorfenolatul de bariu utilizat ca fungicid pentru combaterea mălurii la orez [43].

Pentaclorfenolatul de bariu are o toxicitate redusă față de animale și plante [31].

B. INSECTICID ȘI MOLUSCOCID

Un amestec de PCF cu dieldrin, cunoscut sub denumirea de WOOD — TREAT 55, concentrat emulsionabil este eficace pentru combaterea termitelor și altor insecte. Se aplică în S.U.A. și recent în partea de est a Africii [44].

Pentru combaterea melcilor *(Galba truncatula)* de pe terenurile umede se aplică 10 g pentaclorfenolat de sodiu/m^3 de apă, fără a fi toxic pentru viața plantelor și animalelor [45].

Ouăle de melci de *A. glabratus* sînt distruse la concentrații de 0,25 p.p.m. pentaclorfenolat de sodiu, iar la doze de 2 p.p.m. se folosesc pentru combaterea adulților [46].

Pentru a mări remanența soluției de pentaclorfenolat de sodiu la combaterea melcilor *(Limax)* se adaugă $Na_2H_2P_2O_7$ [47] sau clorură de cupru în prezență de lignosulfonat ca agent de dispersie [48].

C. IERBICID

Pentaclorfenolatul de sodiu a dat rezultate bune ca ierbicid selectiv aplicat la culturile de sfeclă, ceapă, morcovi [49], pentru combaterea ierburilor *(Echinochilon holubii)* la orez, la culturile de porumb, cartofi, sparanghel, roșii, fînețe, mei, pentru combaterea buruienilor *Raphamus*, *Lycopersicum*, *Polyonum Digitaria* [50].

Ca defoliant și desicant se utilizează la culturile de bumbac [51]. Ca ierbicid total se folosește la plivitul chimic al terasamentelor de cale ferată, pe șanțuri, drumuri, terenuri de sport și terenuri virane. În doze de 15 kg PCF/ha distruge 95—100% *E crus galli*, S. *viridis*, *Amaranthus* [52].

În amestec cu ierbicide de tip stimulatori de creștere, eficacitatea lui este mult mărită.

Pentaclorfenolatul de sodiu ca ierbicid se folosește ca atare sau în amestec cu îngrășăminte ca $NaNO_3$ la sfecla de zahăr [53], cu clorura de amoniu la culturile de orez [54], cu cianamida de calciu [55] sau cu îngrășăminte granulate, de exemplu ureea [56].

Amestecuri sinergetice

— Lemnul impregnat cu un amestec de PCF și oxid de tributilstaniu (3—48%) are calități superioare comparativ cu lemnul tratat numai cu unul din cele două substanțe [57].

— Un amestec de PCF cu 10—20% ierbicide triazinice are acțiune ierbicidă mai bună decît constituenții aplicați separat [58].

— Amestecul format din 58—93% pentaclorfenolat de sodiu cu Na_2SiF_6 sau $ZnSiF_6$ este eficace pentru culturile de Staphylococus aureus [59].

— O soluție de pentaclorfenolat de sodiu, naftenat de sodiu și sulfat de zinc are proprietăți fungicide, insecticide și ierbicide [60].

— Traversele de lemn pentru cale ferată impregnate cu gudroane prezintă o eficacitate scăzută datorită umidității și dezvoltării ciupercilor; prin adăugarea la gudroane a 4—5% PCF, s-au obținut rezultate bune [61]. Stîlpii de lemn pentru linii electrice și telefon pentru a fi protejați contra insectelor, ciupercilor și mucegaiului se tratează cu o soluție care conține PCF și borax [62]. Un amestec de dinitrofenil și PCF dă rezultate bune ca ierbicid în doze de 6 kg/ha [63].

Sinteze noi

PCF se poate folosi și în diverse sinteze pentru a obține substanțe cu noi proprietăți fungicide, ierbicide, insecticide etc.

— Esterii acidului acetic, monocloracetic [64, 65], benzoic [66], succinic [67], oleic [68] etc. ai PCF se folosesc ca bactericide și fungicide la țesăturile de bumbac etc. Esterul acidului tricloracetic se folosește ca sterilizant de sol [65].

Esterii acidului *p*-clorbenzoic, *p*-nitrobenzoic, 2,4-diclorfenoxiacetic ai PCF în concentrații de 0,01—0,05% au eficacitate de 25—100% în combaterea păianjenilor *(tetranicus telarius)*. Nu s-a observat acțiunea fitotoxică la plantele de bumbac care au fost tratate [69].

Sărurile de chinolină, izopropilamină, dibutilamină ale PCF au acțiune fungistatică în prevenirea germinării sporilor de *Alternaria oleracea* și *Manilinia fructicola* [70].

Esterul azidoacetic al PCF este folosit la protecția lemnului, textile etc. avînd avantajul că are o stabilitate bună în apă și la lumina U.V. și nu irită mucoasele [71].

Derivații sulfiți ai PCF ca $C_6Cl_5—OSO_2CH_2CH_2Cl$ au acțiune fungicidă în combaterea *Piricularia oryzae* [72].

— Pentaclorfenolatul de metilmercur ($C_6Cl_5 \cdot HgCH_3$) și pentaclorfenolatul de etilmercur se folosesc ca fungicide împotriva *Candida albicans*, *Trichophyton mentagrophytes* etc., aplicat la culturile de grîu, orez, trestie de zahăr [73, 74].

Prin tratarea PCF cu BCl_3 se obțin tripentaclorfenilborat care are aplicație ca ierbicid acvatic și fungicid [75].

Derivații de Sn ca $(C_6Cl_5)SnO$ se utilizează ca insecticide și fungicide pentru materiale plastice de policlorură de vinil, avînd totodată calități de stabilizator la lumină și căldură [76].

PCF reacționează cu produsele organofosforice, ca dimetil- sau dietilditiofosfat, *bis*-(N,N'-dimetilamidofosforil)-clorură dînd derivați organofosforici corespunzători [2].

Derivații uretanici ai PCF, ca *bis*-pentaclorfeniltolilendiuretan, sînt aplicați ca fungicide [77], iar derivații carbanilici ai PCF se folosesc ca ierbicide [78].

Cu clorura de oxalil rezultă pentaclorfeniloxalat folosit ca bactericid [78].

Din reacția PCF cu streptomicina și neomicina rezultă tripentaclorfenolatul de streptomicină, respectiv hexapentaclorfenolatul de neomicină, substanțe care au acțiune antibiotică, micocidă și micostatică [79].

Prin tratarea PCF cu acid azotic fumans se obține *p*-benzochinona cunoscută sub denumirea de Chloranil sau Spergon. Se folosește ca fungicid pentru tratarea semințelor de porumb, bumbac, orez, mazăre etc [80].

Concluzii

Din punctul de vedere al sintezei prin procedeul de clorurare a fenolului se pot obține în aceeași instalație, fără modificări, 2,4-diclorfenolul, intermediar la sinteza acidului 2,4-D-2,4,6-triclorfenolul și pentaclorfenol după cerințe.

Din expunerea succintă a utilizărilor PCF și ale derivaților săi se constată că acesta are un domeniu larg de aplicare cu posibilități de extindere în diferite ramuri ale economiei naționale.

Dezvoltarea exportului de produse industriale, produse din lemn etc. în țările cu climat tropical determină întreprinderile noastre să se preocupe de problema protecției produselor împotriva acțiunii ciupercilor și insectelor, respectiv problema utilizării fungicidelor și insecticidelor.

Din cele arătate rezultă necesitatea întocmirii unui calcul tehnico-economic care să stabilească metoda cea mai avantajoasă pentru sinteza PCF în condițiile țării noastre, fie că se folosesc izomeri inactivi ai HCH fie fenolul.

Bibliografie

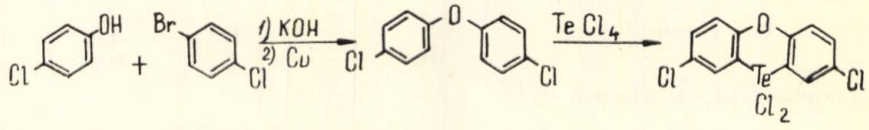
1. Caeswell, T. S. și Nason, H. K. În: Ing. Eng. Chem. **30**, 1938, p. 622–626.
2. Yarmukhametova, D. K. În: Izv. Akad. Nauk SSSR, **11**, 1964, p. 1 998–2 003. C.A. **62**, 7667 h, 1965.
3. * * * În: Reichhold Chemicals Brevet francez 158270 (Cl_{co7c}, C_{o7b}).
4. Furuyama, J. și Matsuba, M. Brevet japonez 7720, 1951; În: C.A. **48**, 723 f, 1954.
5. Isamu Sarkava. Brevet japonez 7017, 1961; C.A. **56**, 415 h 1962.
6. Barral, E. și Jambon, L. În: Bull. Soc. Chim. **23**, 1900, p. 823.
7. Rodziewicz, W., Dobrowolski, J. și Wojnowski, W. Brevet S.U.A. 2938029; C.A. **54**, 1 959 b, 1960.
8. Sevon, J. În: Finska Kemist Medd., **49**, 1940, p. 109.
9. Nishida, Hsno, Mikami Yoshia și Oshima, Akio. Brevet japonez 1777, 1958; C.A. **53**, 5198 g, 1959.
10. * * * Brevet japonez 2714, 1951; C.A. **47**, 5443 g, 1953.
11. Pennington, J. W. Brevet S.U.A. 2843635; C.A. **52**, 18317 d, 1958.
12. * * * În: Monsanto Chemical, Brevet englez 804257–1958; C.A. **53**, 5577 g, 1959.
13. Fischer, E. Brevet S.U.A. 2991169, 1961; Referat Jurnal, **14**, 1962, p. 501.
14. Klem, G. În: Norsk Skogind, **17**, 1963, p. 481–483; C.A. **65**, 9657 h.
15. Koppers Co. Brevet belgian 619611; C.A. **59**, 1963, 1840 d.
16. Fahlstrom, Geo B. Brevet S.U.A. 2757121; C.A. **50**, 16110 d, 1956.
17. Kirk–Othmer–Encyclop. of Chemical Tehnology, 6, nr. 10, 1954, p. 317.
18. Vintilă, E. și Papadopol, E. În: Bul. științific, Secția de științe biologice, agrochimice geologie și geografie; Acad. R.P.R. trim. III. – **2**, 1951, p. 317.
19. Hof, T. Mededel Directeur van de Tuinbou, **21**, 1958, p. 17–26; C.A. **56**, 3847 e, 1962.
20. Findlay, W. „The preservation of timber", London, 1962; În: Chem. Ind., 1963, p. 645.
21. Konkal, M. și Paserin, Vl. Brevet R.S.C. 106294; C.A. **60**, 9480 b.
22. Iwao Kamitani, Kami – pa Gikyoshi, **20**, 1966, p. 55–63; C.A. **64**, 9941 g.
23. Barnond, F. și Robert, H. În: Assoc. Tech. Ind. Papeterie, Bull. **18**, 1964, p. 125–129.
24. Popescu, G., și Eșanu, F. În: Celuloză și Hîrtie, **11**, 1962, p. 141–150. ; C.A. **57**, 7492 h.
25. * * * Farbenindustrie Bayer, Brevet englez 777544–1947, C.A. **51**, 15058 i 1957.
26. * * * Cantomaxe Ltd., Brevet francez 1416923 (Cl_{co7c}, D_{o6m}); C.A. **64**, 8384 d.
27. Fels, M. În: J. Textile Inst. Trans. **53**, 1962, p. 566–575; C.A. **58**, 8080 a.
28. Alva, L. și Houk. Brevet S.U.A. 2430017; C.A. **42**, 1064 f 1948.
29. * * * Farbenfabriken Bayer A. G. Brevet englez 896454; C.A. **57**, 6155 b.
30. Wolf, D. și Vintilă, M. Mat. Plastice, **2**, 1965, p. 148–152; C.A. **63**, 18358 h, 1965.
31. Hardness Tohuku. În: Chem. Ind. Otd. Neth Appl. 302182 (Cl_{Aoln}); C.A. **62**, 7053 c, 1965.
32. Pitis, I. În: Rev. Chim., **13**, 1962, p. 289–293.
33. Giralt Ferrer, J. Brevet spaniol 300471 1964; C.A. **63**, 5898 e, 1965.
34. Moyh, Cl. și Johnson, R. Brevet S.U.A. 3062710; C.A. **61**, 10872 c, 1964.
35. Burmeister, Fr. și Alsleben, Otto. Brevet R.D.G. 24332 (Cl_{12g}); C.A. **59**, 842 b, 1963.
36. Miroslav Bamar. Obaly **3**, 1957, p. 136–139; C.A. **52**, 14203 f, 1958.
37. Cojocaru, C. Lucrările Institutului de Cercetări alimentare, **VI**, 1962, 1963, p. 215–237; C.A. **61**, 6344 f, 1964.
38. Ch'ang Chiu Tung: Chung Kuo Nung **2**, 1964, p. 56–58; C.A. **65**, 11296 b, 1966.
39. Turner, J. N., Musgrave, A. J. Brit. Leather Trades 'Chimists **32**, 1946, p. 127–143; C.A. **42**, 5306 a, 1948.
40. Humphries, S. În: J. Soc. Leather Trades 'Chemists **49**, p. 195–206, 1965; C.A. **63**, 5915 g, 1965.
41. Esson, D. M. Cement Lime, Gravel, **38**, 1962, p. 27–29; C.A. **63**, 16014 f, 1965.
42. Ericson, B. S. Brevet belgian 644484; C.A. **63**, 11153 g, 1965.
43. * * * În: Chem. Ind. **43**, 1964.
44. * * * În: World Crops, 1961, p. 366.
45. Enigk, K. și Duewel, D. În: Monath Tierheilk **12**, 1960, p. 259–280; C.A. **56**, 1805 d, 1962.
46. Olivier, L. Haskins, W. În: Bull. World Health Organ. **27**, 1962, p. 87–94.
47. Pano, Peter și Fanciteе, W. Brevet S.U.A. 3172777 ($Cl_{117-138,5}$); C.A. **62**, 11963 d, 1965.
48. Preston, S. Brevet australian 206499; C.A. **53**, 17412 h, 1959.
49. Arndt, Fr. În: Gartenbauwissenschaft **24**, 1959, p. 108–141; C.A. **56**, 6408 d, 1962.
50. Laptev, A. A. În: Dokl. Mosk. Sel'skokhoz Akad. **71**, 1961, p. 41–48; C.A. **58**, 8364 f, 1963.
51. Kulikova, M. K. Mekanism Khlopkovodstra **9**, 1961, p. 6–10; C.A. **57**, 10273 f, 1962.
52. Srivastava, A. S. și Goel, B. K. În: Proc. Nath. Acad. Sci. India, **4**, 1961, p. 446–448; C.A. **57**, 7667 g, 1962.
53. Hintzsche, E. În: Zuckererzeugung **6**, 1962, p. 95–97; C.A. **57**, 15555 e, 1962.
54. Hiroshi Tsunoda – Nippon Dojo – Hiryogaku Zasshi **36**, 1965, p. 49–52; C.A. **63**, 12270 e, 1965.
55. * * * Japan Carbide Ind., Brevet japonez 15643 1962; C.A. **59**, 6931 e, 1963.
56. Harno Toyoda, Kogyokagaku Zasshi **69**, 2339–2340, 1966; C.A. **66**, 104429 a, 1967.
57. Macotte, J. Brevet francez 1352843 (Cl_{Aoln} B_{27k}); C. A. **61**, 4903 h, 1964.
58. Progil, S. A. Brevet R.F.G. 1115517 (Cl_{451}); C.A. **56**, 12034 b, 1962.
59. Blomfield, R., Cramer, J. Brevet S.U.A. 3193505 ($Cl_{252-136}$); C.A. **63**, 7214 b 1965.
60. * * * Farbenfabriken Bayer A.G. Brevet englez 895440; C.A. **57**, 11107 f, 1962.
61. Shaltyok, G. E. Trudy Inst. Lesokhoz. Problem i khim Drevesiny Akad. Nauk. Lat. SSSR **23**, 1961, p. 81–93; C.A. **56**, 10628 c, 1962.
62. King, L. F. Brevet S.U.A. 3132071 ($Cl_{167-38,7}$).
63. Progil, S. A. Brevet francez 1253951; C.A. **56**, 10624 g, 1962.
64. Kupryszewski, G. În: Roezniki Chem. **36**, 1962, p. 359–362; C.A. **57**, 8481 b, 1962.
65. Bernan, F. L. Brevet S.U.A. 2658071 1953; C.A. **50**, 4218 h, 1956.
66. Kamennov, N. A., Startov A. V. și Beketovskaya, Z. S. Tr. Tsentr. Nauch. Issled – Dezinfeksion. Inst. **16**, 1963, p. 56–61; C.A. **62**, 13080 e, 1965.
67. Aritsune Kaji. Brevet japonez 11612–1963; C.A. **59**, 13883 b, 1963.
68. * * * Gal. Chemical Co. Ltd. Brevet francez 1418502 (Cl_{Aoln}); C.A. **65**, 7940 a, 1966.
69. Tsung Ch'neh Hu-Kun, Chung Chin Shih **5**, 1959, p. 151–152; C.A. **54**, 4446 b, 1960.
70. Rosen, I. Di Sanza, R. A. și Hirsch, A. În: J. Org. Chem. **23**, 1958, p. 149; C. A. **57**, 12383 c, 1962.
71. * * * Chemische Werke Witten G.m.bH. Brevet belgian 617114 1962; C.A. **58**, 3840 g, 1963.
72. Masao Nagasawa. Brevet japonez 8345–1963; C. A. **60**, 4060, h 1964.
73. Yu. A. Ol'dekop N. A. Maier În: Dokl. Akad. Nauk. Belorussk SSSR **6**, 107–108, 1962; C.A. **58**, 1482 f, 1963.
74. * * * Chugai Pharmaceutical Co. Brevet japonez 13974,–1962; C.A. **59**, 10119 c, 1963.
75. Norton, Fr. Brevet S.U.A. 3067236 ($Cl_{260-462}$); C.A. **58**, 8975 f, 1963.
76. Wilson, G. Brevet S.U.A. 3213119 ($Cl_{260-429,7}$); C.A. **64**, 3602 g, 1966.
77. Yoshiaki Ito. Brevet japonez 768–1963; C.A. **59**, 12708 g, 1963.
78. Kaji, A. Brevet japonez 9573–1962; C.A. **59**, 9906 b, 1963.
79. Shaw, Ch. Brevet englez 902725; C.A. **58**, 417 g, 1963.
80. Wen–Hsuan Chang. În: T. Org. Chem. **27**, 2921–3, 1962; C.A. **57**, 12370 a, 1962.

G. Vasiliu şi A. Gioabă

OBŢINEREA UNOR 2,8-DICLORFENOXATELURINE

Deşi descoperită cu patru decenii în urmă, reacţia dintre difenileter şi tetraclorura de telur [1], cu obţinerea unor compuşi heterociclici din clasa fenoxatelurinei, a fost puţin studiată [1—4].

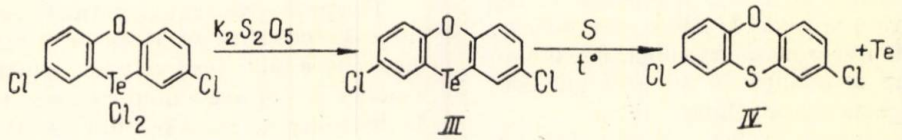
În continuarea unor cercetări anterioare [4], prin scopul care se urmăreşte extinderea acestei reacţii asupra difenileterilor 4,4′-disubstituiţi, s-a folosit 4,4′-diclordifenileterul (I), obţinut în prealabil din *p*-clorfenol şi *p*-clorbrombenzen, în conformitate cu metoda generală [5] pentru această clasă:



I *II*

Ca produs al reacţiei s-a obţinut 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorura (II) cu un randament de 42,8%.

Dovada structurii produsului de ciclizare (II) s-a făcut prin reducerea 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorurei cu metabisulfit de potasiu la 2,8-diclorfenoxatelurina (III), care prin încălzire cu sulf elementar în condiţiile descrise de D r e w [6] pentru trecerea de la fenoxatelurină la fenoxatiină a dus la 2,8-diclorfenoxatiina corespunzătoare (IV):

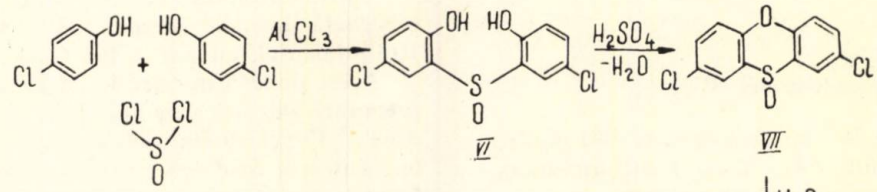


III *IV*

2,8-Diclorfenoxatiina obţinută a fost oxidată cu apă oxigenată în acid acetic glacial la 2,8-diclorfenoxatiin-10,10-dioxidul (V).

Acest compus a mai fost realizat printr-o reacţie de tip Friedel-Crafts, pornind de la *p*-clorfenol şi clorură de tionil.

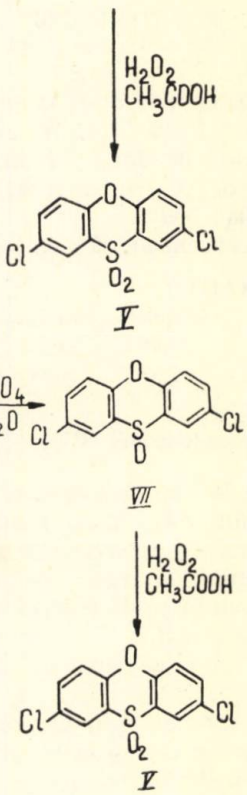
Se formează 2,2′-dihidroxi-5,5′-diclordifenilsulfoxidul (VI) [7], prin dehidrociclizarea căruia se transformă în 2,8-diclorfenoxatiin-10-sulfoxidul (VII) [8].



VI *VII*

Acesta oxidat cu apă oxigenată şi acid acetic glacial trece în compusul V, care nu dă depresiune a punctului mixt de topire cu acelaşi compus preparat prin metoda anterioară.

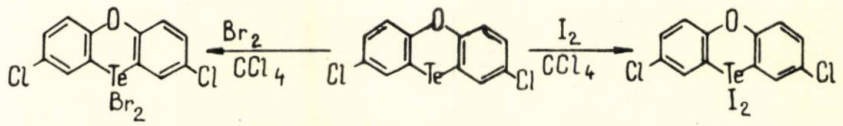
Trebuie menţionat că încercarea de a obţine 2,8-diclorfenoxatiina prin reacţia Ferrario din 4,4′-diclordifenileter, sulf şi clorură de aluminiu în



V

preparării compusului V nu a dus la produse unitare, avînd loc în mare parte reacţii de dehalogenare.

2,8-Diclorfenoxatelurina, prin tratare cu brom sau iod în tetraclorură de carbon anhidră, dă 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10′-dibromura (VIII), de culoare galben-închis şi, respectiv, 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diiodura, de culoare roşu-rubiniu, cu randamente foarte bune.



VIII IX

În cazul derivaţilor II, VIII şi IX, se observă o creştere a efectului batocrom în sensul creşterii greutăţii atomice a halogenilor legaţi la atomul de telur.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Prepararea 4,4'-diclordifenileterului (I)

A fost realizată printr-o reacţie Ullmann, din *p*-clorfenolat de potasiu şi *p*-clorbrombenzen.

Sinteza 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorurii (II)

Într-o instalaţie cu reflux de capacitate 250 ml, prevăzută cu tub de clorură de calciu şi termometru, s-au introdus 50 g *p,p'*-diclor-difenileter şi 52 g tetraclorură de telur anhidră, sub atmosferă de metan.

Încălzind treptat pe baia de ulei se observă o degajare de acid clorhidric la circa 150°C, care devine abundentă la 170—175°C.

Se menţine încălzirea la această temperatură timp de şase ore, după care se ridică la 230°C în nouă ore, cînd totul se prinde într-o masă cristalină, de culoare brună. După răcire se adaugă 50 ml eter anhidru, desprinzînd cu bagheta masa solidă.

Prin filtrare pe Büchner, spălare cu eter anhidru şi uscare la aer, rezultă 49 g produs brut, din care prin extracţie cu acetonă la cald, se obţin 10 g telur elementar.

Soluţia acetonică, depune după concentrare 39 g 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorură cu p.t. 285—298°C. Recristalizată de două ori din acetonă se prezintă sub formă de prisme dreptunghiulare, slab gălbui, cu p.t. = 308—309°C.

Cu acid sulfuric concentrat, dă o coloraţie galbenă.

Analiza pentru $C_{12}H_6Cl_4OTe$:

	calculat	găsit
C, %	33,05	33,20
H, %	1,37	1,44

Sinteza 2,8-diclorfenoxatelurinei (III)

Într-un balon de 500 ml care conţine 340 ml apă adusă la 0°C, se introduc 30 g 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorură fin pulverizată.

Sub agitare continuă şi răcire, se adaugă 47 g metabisulfit de potasiu în porţiuni mici, cînd are loc degajare de bioxid de sulf.

Reacţia decurge timp de circa 12 ore, aproape integral.

Produsul galben rezultat, prin filtrare, spălare cu apă, uscare, extracţie cu eter şi concentrare, depune 23 g 2,8-diclorfenoxatelurină, cu p.t. = 109—110°C.

Recristalizat din benzină de extracţie, formează prisme lungi, de culoare galbenă cu p.t. = 111—112°C.

Cu acidul sulfuric concentrat, dă o coloraţie violetă.

Analiza pentru $C_{12}H_6CL_2OTe$:

	calculat	găsit
C, %	39,88	39,71
H, %	1,64	1,75
Te, %	34,97	35,85

Prepararea 2,8-diclorfenoxatiinei (IV)

Se lucrează într-o instalaţie cu reflux de 50 ml încălzind pe baia de aer, un amestec de 4 g 2,8-diclorfenoxatelurină şi 0,75 g sulf elementar, sub atmosferă de metan.

Topitura formată nu intră în reacţie decît după o încălzire mai energică.

Începutul reacţiei este marcat printr-o efervescenţă intensă. Încălzirea se întrerupe şi reacţia merge de la sine, cîteva min, după care este reluată pînă la sfîrşitul reacţiei. În tot acest timp culoarea variază de la roşu la brun-negru, fiind însoţită de depunerea telurului elementar rezultat din reacţie şi de o slabă degajare de acid clorhidric, ca urmare a unei dehalogenări parţiale.

Din amestecul de reacţie răcit, extras cu acetonă, se obţine la evaporare 1,3 g produs brut, cu p.t. = = 124—130°C, care după o recristalizare din benzină de extracţie şi trei recristalizări din etanol îşi ridică punctul de topire la 135—137°C, literatura indică 135°C [8].

Prepararea 2,8-diclorfenoxatiin-10,10′-dioxidului (V)

2,8-Diclorfenoxatiina obţinută, oxidată cu apă oxigenată în acid acetic, dă 2,8-diclorfenoxatiin-10,10-dioxidul, cu p.t. = 196°C.

Acest punct este identic cu al aceleeaşi substanţe preparată pe altă cale [8], prin ciclizarea 2,2′-dihidroxi-5,5′-diclordifenilsulfoxidului, cu acid sulfuric concentrat, şi oxidarea 2,8-diclorfenoxatiin-10-oxidului format, cu apă oxigenată în acid acetic.

Sinteza 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-dibromuriei (VIII)

La soluţia de 3 g 2,8-diclorfenoxatelurină în 50 ml tetraclorură de carbon anhidră, se adaugă în mici porţiuni şi sub agitare la temperatura camerei, o soluţie 1,31 g brom în 10 ml tetraclorură de carbon anhidră.

Precipită imediat un produs foarte fin, de culoare galben-lămîie, în final devenind abundent.

După ce s-a adăugat cantitatea necesară se mai lasă 10 min, se filtrează pe Büchner, se spală cu eter anhidru și se usucă.

Rezultă 4 g precipitat fin, care prin recristalizare din acetonă anhidră se prezintă sub formă de cristale galben lămîie, cu p.t. = 327—329° (cu descompunere).

Analiza pentru $C_{12}H_6OBr_2Cl_2Te$:

	calculat	găsit
C, %	27,44	27,68
H, %	1,14	1,40

Sinteza 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diiodurii (IX)

Peste soluția de 3 g 2,8-diclorfenoxatelurinei în 50 ml tetraclorură de carbon anhidră, s-a introdus treptat sub agitare un amestec de 2,1 g iod fin divizat în 35 ml tetraclorură de carbon anhidră. Are loc formarea unui precipitat fin și după circa 2,5 ore iodul a intrat integral în reacție.

Precipitatul se filtrează pe Büchner, se spală cu 200 ml eter anhidru și se usucă, obținînd 4,5 g produs amorf roșu-brun. Recristalizat din acetonă anhidră, formează o pulbere cristalină roșu-rubinie, cu punct de descompunere 267—271°C.

Analiza pentru $C_{12}H_6OCl_2I_2Te$:

	calculat	găsit
C, %	23,27	23,44
H, %	0,97	1,15

Concluzii

Prin acțiunea tetraclorurii de telur asupra 4,4'-diclordifenileterului, se formează 2,8-diclorfenoxatelurin-10,10-diclorura.

S-a efectuat dovada de structură corespunzătoare, trecîndu-se la compuși din clasa fenoxatiinei.

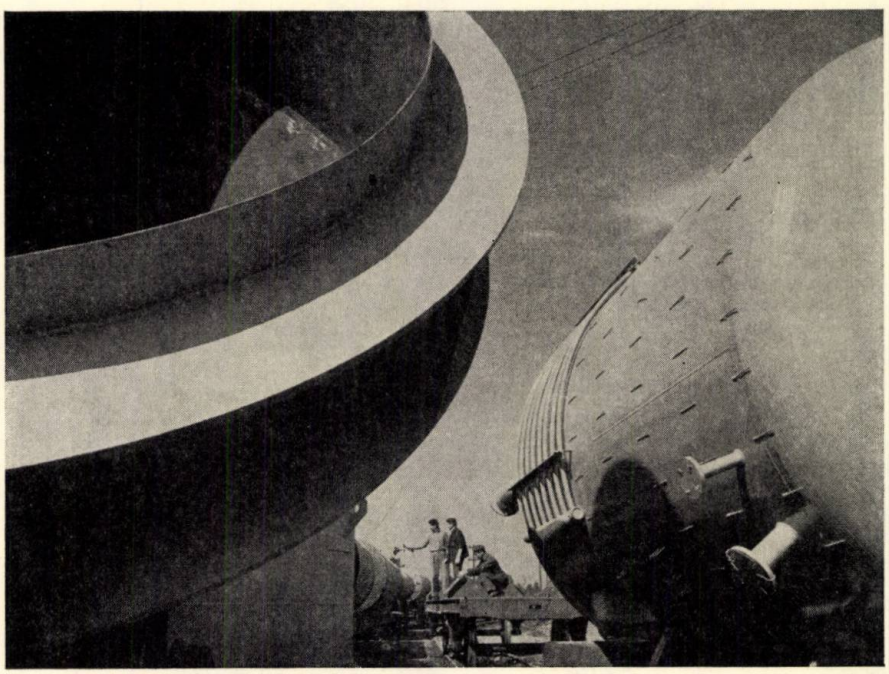
Structura acestora s-a dovedit prin transformarea în compuși din clasa fenoxatiinei.

Bibliografie

1. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc. 1926, p. 223.
2. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc. 1927, p. 116.
3. Campbell, J. G. M. și Turner, E. E. În: J. Chem. Soc. 1938, p. 37.
4. Vasiliu G. și Gioabă, A. Analele Univ. Buc., Seria St. Naturii — Sub tipar.
5. Haeussermann, C. și Teichman, H. În: Ber. 29, 1896, p. 1446.
6. Drew, H. D. K. În: J. Chem. Soc. 1928, p. 511.
7. Gazder, M. și Smiles, S. În: J. Chem. Soc. 1910 p. 2 251; Chem. Zentr. I, 1911, p. 391.
8. Hilditch, T. P. și Smiles, S. În: J. Chem. Soc. 1911, p. 408, Chem. Zentr. I, 1911, p. 1593.

Laboratorul de chimie organică
Universitatea București

△ △ △ △



Uzina „Griviţa Roşie": Noi utilaje chimice și petroliere confecționate.

Marinela Man, V. Jurcovan și D. Vasilescu

Unele aspecte privind utilizarea ureei la fabricarea îngrășămintelor compuse

Dezvoltarea fabricării ureei reprezintă în momentul de față o caracteristică importantă a industriei de îngrășăminte cu azot. În anul 1955 producția mondială de uree ca îngrășămînt n-a atins decît 120 000 t azot. În 1961 aceasta a depășit un milion tone, iar în 1966 a ajuns la 4,7 mil. t azot. Proiectele prevăzute a se realiza pînă în 1971 vor aduce capacitatea de producție mondială la 11,1 t azot.

Dată fiind cantitatea mare de uree ce se va realiza în viitor, utilizarea sa în fabricarea îngrășămintelor compuse concentrate interesează din ce în ce mai mult.

Un avantaj esențial al ureei îl constituie faptul că are concentrația cea mai ridicată în elemente nutritive, dintre toate îngrășămintele solide cu azot ce se pot produce curent industrial, în condiții economice. Necesitatea presantă de a reduce la minimum costurile de depozitare, ambalare, manipulare, transport și aplicare a impulsionat cercetările privind stabilirea unor tehnologii care să ducă la produse cu conținut tot mai mare de substanțe nutritive. În general, cu mici excepții, aceste costuri pe tona de îngrășămînt, sînt aceleași, indiferent de concentrație și ajung pînă la 25—30% din costul produsului aplicat în cîmp.

Creșterea conținutului în elemente nutritive se realizează folosind produse de bază cît mai concentrate; astfel, azotatul de amoniu a înlocuit sulfatul de amoniu, superfosfatul triplu și fosfatul diamoniacal, superfosfatul simplu iar clorura de potasiu cu 60% K_2O, clorura cu 40% K_2O.

În tabela 1 se prezintă concentrațiile care se pot obține, atunci cînd se folosesc la fabricarea îngrășămintelor diverse produse de bază ca: superfosfat simplu, superfosfat triplu, fosfat monoamoniacal, fosfat diamoniacal, sulfat de amoniu, azotat de amoniu și uree.

Pentru o sursă dată de P_2O_5, înlocuirea azotatului de amoniu cu uree permite creșterea concentrației pentru sortul 1-1-0 cu 15—16%, iar pentru sortul 2-1-0 cu 11—28%. Avînd în vedere că în marile unități în curs de realizare, prețul tonei de azot din uree va fi competitiv cu cel al azotului din azotatul de amoniu, creșterea concentrației îngrășămintelor atrage după sine economii sensibile la operațiile ce urmează de la fabricare pînă la încorporarea în sol.

Studiile efectuate privind compatibilitatea ureei cu o serie de produse, cu unul sau mai multe elemente nutritive, folosite în special la amestecurile în vrac (bulk blending), au arătat că aceasta poate fi folosită, sortimentele rezultate avînd proprietăți fizice satisfăcătoare, dacă ele nu conțin superfosfat — normal sau triplu — și azotat de amoniu. În amestecurile de superfosfat cu uree are loc următoarea reacție chimică (1):

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 4(NH_2)_2CO \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 \cdot 4(NH_2)_2CO + H_2O \qquad (1)$$

Fosfatul monocalcic și ureea formează un produs de adiție cu punerea în libertate a apei de cristalizare

Tabela 1

INFLUENȚA SURSEI DE P_2O_5 SAU N ASUPRA CONCENTRAȚIEI ÎNGRĂȘĂMINTELOR

Sursa de P_2O_5	Sursa de N	Concentrația sortului 1-1-0	Concentrația sortului 2-1-0
Superfosfat simplu	Sulfat de amoniu	10-10-0	14-7-0
Superfosfat simplu	Azotat de amoniu	12-12-0	18-9-0
Superfosfat simplu	Uree	14-14-0	20-10-0
Superfosfat triplu	Sulfat de amoniu	14-14-0	16-8-0
Superfosfat triplu	Azotat de amoniu	20-20-0	24-12-0
Superfosfat triplu	Uree	23-23-0	30-15-0
Fosfat monoamoniacal*	Sulfat de amoniu	17-17-0	18-9-0
Fosfat monoamoniacal*	Azotat de amoniu	24-24-0	28-14-0
Fosfat monoamoniacal*	Uree	28-28-0	34-17-0
Fosfat diamoniacal*	Sulfat de amoniu	19-19-0	20-10-0
Fosfat diamoniacal*	Azotat de amoniu	25-25-0	28-14-0
Fosfat diamoniacal*	Uree	29-29-0	36-18-0

* Obținuți din acid fosforic de cale umedă de puritate medie, (R_2O_3 = 2—3%).

a fosfatului, care duce la obținerea unei soluții saturate, mărind astfel mult faza lichidă. Amestecul devine lipicios și se prinde în masă. Superfosfatul foarte concentrat (54% P_2O_5) obținut din acid superfosforic, care conține fosfatul monocalcic sub formă anhidră, nu reacționează cu ureea conform ecuației (1) și în consecință produsele realizate cu aceste materiale au proprietăți satisfăcătoare.

O ușoară amonizare a superfosfatului triplu împiedică formarea compusului de adiție datorită formării pe granulele de superfosfat a unui înveliș protector de $NH_4H_2PO_4$ și $CaHPO_4$ [3].

Îngrășămintele compuse care conțin uree și azotat de amoniu chiar în cantități mici sînt foarte higroscopice datorită umidității relative critice *URC* a amestecului foarte scăzută, și anume 18%, ceea ce duce la absorbție de apă în cantitate mare, într-un timp relativ scurt.

Studiile privind comportarea ureei în îngrășămintele mixte pe bază de superfosfat amonizat — simplu sau triplu — au arătat că hidroliza acesteia se poate produce în anumite condiții, reacția chimică fiind următoarea:

$$(NH_2)_2CO + H_2O = 2NH_3 + CO_2 \qquad (2)$$

S-a constatat [6] că hidroliza produsului granulat în timpul fabricării are loc la faza de uscare și depinde de temperatură și timp. Astfel, la o temperatură a produsului la ieșire de 100°C și un timp de rămînere în uscător de 15 min, hidrolizează 3,8 % din uree. Amoniacul produs conform ecuației (2) reacționează cu superfosfatul provocînd retrogradarea P_2O_5 solubil în apă în forme insolubile. În cele mai multe cazuri însă solubilitatea în citrat de amoniu nu se modifică.

Hidroliza ureei se produce de asemenea [2, 4] în timpul depozitării la temperatură ridicată. Viteza cu care are loc aceasta depinde de temperatura și umiditatea produsului, fiind de circa 5% pe lună, la 43°C. În general nu s-a constatat o hidroliză apreciabilă, atunci cînd îngrășămintele de tipul celor menționate, au fost depozitate timp de 10—16 luni la temperatura mediului ambiant (20—30°C).

Utilizarea ureei în îngrășămintele compuse pe bază de fosfați de amoniu

Îngrășămintele compuse granulate pe bază de uree și fosfați de amoniu suscită un interes considerabil, pe de o parte datorită concentrației foarte ridicate, în elemente nutritive, iar pe de altă parte datorită faptului că nu prezintă riscul — în comparație cu cele cu azotat — de a face explozie sau de a se autoaprinde.

Tehnologia de fabricare a acestor îngrășăminte a fost studiată și pusă la punct la TVA (S.U.A.), unde de fapt s-au inițiat prima dată lucrări de cercetare în acest domeniu. Metoda optimă stabilită și prezentată în figura 1 este foarte asemănătoare cu procedeul TVA de fabricare a fosfatului diamoniacal [5]. Conform procedeului [3, 11, 12], gazele reziduale respectiv amoniacul nereacționat de la sinteza ureei este introdus într-un amonizator — granulator tambur, concomitent cu H_3PO_4 de circa 40% P_2O_5, soluția de uree rezultată în coloana de sinteză, clorura de potasiu și returul. Granulele formate urmează mai departe fluxul obișnuit pentru producția îngrășămintelor complexe, și anume: uscare, răcire, sortare și pudrare.

Gazele nereacționate în amonizatorul — granulator sînt recuperate în preneutralizatorul — spălător în care se dozează o parte din acidul fosforic în scopul recuperării cît mai avansate a amoniacului și evaporării unei cantități cît mai mari de apă și reducerii în consecință a returului.

Procedeul este economic, prețul de cost fiind comparabil cu al produselor pe bază de azotat de amoniu și fosfat diamoniacal, datorită cuplării acestuia cu fabricarea ureei, de unde folosește gaze

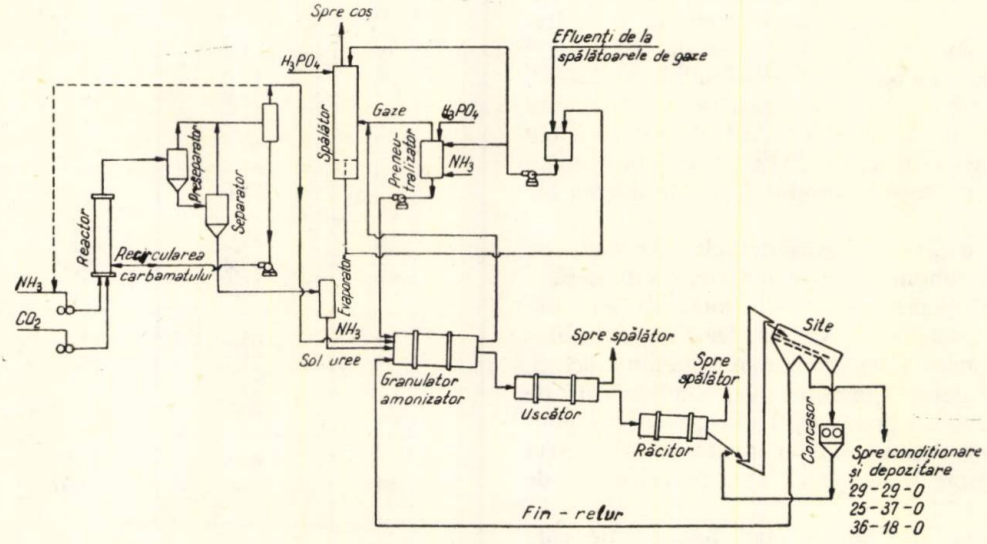


Fig. 1. Schema de fabricare a îngrășămintelor compuse pe bază de uree și fosfați de amoniu.

reziduale şi soluţii intermediare, evitîndu-se astfel tocmai operaţiile cele mai costisitoare de la sinteza ureei.

Tabela 2

COMPOZIŢIA PRODUSELOR PE BAZĂ DE UREE – FOSFAŢI DE AMONIU OBŢINUTE ÎN INSTALAŢIA – PILOT

Sortul	N	Compoziţia chimică, %				
		P_2O_5	K_2O	H_2O	biuret	Raport molar $NH_3 : H_3PO_4$
38-13-0	38,6	14,3	0	0,3	1,3	1,92
36-18-0	37,0	18,1	—	0,2	0,8	1,84
33-22-0	33,7	22,7	—	0,4	—	1,71
29-29-0	29,9	30,0	—	0,8	0,4	1,84
25-37-0	25,8	37,8	—	0,9	—	1,84
21-42-0	23,9	41,9	—	0,7	0,7	2,04
17-27-17	18,0	27,6	16,6	0,9	—	1,84
25-15-15	26,0	17,6	13,2	0,5	—	2,22
20-20-20	21,8	21,8	18,5	0,6	—	1,84

Sortimentele cele mai reprezentative produse în instalaţia pilot TVA sînt indicate în tabela 2 [3].

Tabela 3

PRESIUNILE DE VAPORI ALE SOLUŢIILOR SATURATE DE SĂRURI*

Substanţa dizolvată	Presiunea, mm Hg					
	20	30	50	110	500	700
	Temperatura, °C					
NH_4NO_3	28	42	52,9	76	—	—
$(NH_2)_2CO$	26,6	34,8	46,1	63,5	—	—
$NH_4H_2PO_4$	23,3	30,4	40	52,8	—	—
$(NH_4)_2SO_4$	25,6	32,6	42,3	—	—	—
$CaHPO_4.2H_2O$	22,8	30,1	39	—	—	—
KCl	24,5	32,3	41,8	55,4	95,5	—
NaCl	26,8	34,2	43,7	57,49	96,8	—
K_2SO_4	22,2	29,5	38,6	52	90,3	—
KNO_3	24,8	30,6	39,3	55,3	99,9	115,8
$MgCl_2$	41,7	50,8	62,3	79,5	—	—

* În tabelă se redau temperaturile în °C cărora le corespund presiunile indicate în cadrul coloanei.

realizîndu-se pe un granulator taler, s-au obţinut sorturile a căror compoziţie chimică este arătată în tabela 4.

Tabela 4

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A UREO-FOSFAŢILOR DE AMONIU DIN ACID FOSFORIC DIN APATITĂ DE KOLA*

Sortul	Compoziţia chimică									Raport molar
	P_2O_5 tot.	P_2O_5 asim.	P_2O_5 sol. apă	N_{NH_3}	N_{NH_2}	$N_{tot.}$	K_2O	H_2O	biuret	
1-2-0	43,59	43,18	43,13	14,86	5,56	20,42	—	3,60	0,13	1,62
2-1-0	18,38	17,98	17,9	6,03	28,09	34,12	—	2,89	0,48	1,71
1-1-1-	21,62	21,0	20,05	7,08	12,24	19,32	20,18	—	0,3	1,65

* Înainte de pudrare

S-a constatat că, pentru a avea produse cu proprietăţi de depozitare satisfăcătoare, este necesar ca umiditatea acestor îngrăşăminte să fie redusă la circa 1%, de preferat 0,5%. Temperatura produselor la ieşirea din uscător nu trebuie să depăşească 90°C, în mod obişnuit 80—82°C, pentru a evita descompunerea ureei şi producerea biuretului, a cărei constantă de formare la 80°C este de $2{,}38 \cdot 10^{-5}$ moli/moli.h faţă de $6{,}55.10^{-5}$ moli/moli.h la 100°C.

În consecinţă, temperatura gazelor care intră în uscător este limitată la 150—175°C pentru uscarea în contracurent, şi la circa 200°C în curent paralel, pentru a se evita topirea produselor şi prinderea lor în masă.

Viteza de uscare a îngrăşămintelor pe bază de uree-fosfaţi de amoniu este mai mare, decît aceea a sorturilor echivalente conţinînd azotat de amoniu, ca urmare a tensiunii de vapori deasupra soluţiilor lor apoase mai mari, aşa după cum rezultă din tabela 3.

Pe baza datelor experimentale, s-a stabilit, de exemplu, că pentru a produce 10—12 t/h îngrăşămînt de tipul 36-18-0 este necesar un uscător cu diametrul 3,60 m şi lungime 18 m, umiditatea reducîndu-se de la 2 la 0,8%.

În laborator, lucrînd cu acid fosforic de cale umedă cu 41,8% P_2O_5 obţinut curent industrial din apatita de Kola şi uree soluţie 90%, granularea

Tabela 5

SOLUBILITATEA ÎN SISTEMUL $(NH_2)_2CO - (NH_4)_2HPO_4 - H_2O$

Temperatura, °C	Compoziţia soluţiei, %		
	$(NH_2)_2CO$	$(NH_4)_2HPO_4$	H_2O
25	7,4	26,3	66,3
	15,0	25,1	59,9
	22,8	24,0	53,2
	31,3	21,6	47,1
	49,5	10,2	40,3
	50,5	7,3	42,2
	51,6	4,8	43,6
60	42,2	28,4	29,4
	57,4	8,45	34,15
	72,23	7,76	30,01
70	65,6	17,4	17,0
	72,1	10,75	17,15
	79,2	9,47	11,33
	80,5	5,23	14,27
80	63,6	11,9	24,5
	76,7	4,67	18,63

Cantitatea de retur a fost în general cuprinsă între 3 : 1 şi 4 : 1 depinzînd de temperatură şi umiditatea

pulpei care intră în granulator — în medie 14—14,5% dar mai ales de proporţia dintre componenţi, care determină faza lichidă, parametru care controlează în ultimă instanţă granularea îngrăşămintelor. Pe măsură ce conţinutul în uree creşte, umiditatea de granulare este mai mică, datorită solubilităţii mari a acesteia în prezenţa fosfaţilor de amoniu, şi măririi în consecinţă a fazei lichide aşa cum rezultă din datele prezentate în tabela 5.

Proprietăţile fizice ale îngrăşămintelor compuse cu uree şi fosfaţi de amoniu

Higroscopicitatea

Tendinţa îngrăşămintelor de a absorbi apă în timpul depozitării constituie o proprietate importantă şi în acelaşi timp un mare inconvenient al acestora, deoarece se înrăutăţesc simţitor o serie de calităţi fizice, cum ar fi, de exemplu, capacitatea de împrăştiere, respectiv posibilitatea de a le doza uniform.

O unitate de măsură a higroscopicităţii o constituie umiditatea relativă critică (*URC*), valoare la care îngrăşămintele nici nu absorb şi nici nu pierd apă.

În figura 2 se prezintă umidităţile relative critice la 30°C ale unor săruri pure care intră în mod obişnuit în compoziţia îngrăşămintelor şi a amestecurilor binare ale acestora [3].

În general, se constată că amestecurile binare au o umiditate relativă critică mai mică decît a sărurilor pure şi că aceasta scade pe măsură ce numărul de componenţi care intră în compoziţia îngrăşămintelor creşte. De asemenea impurităţile prezente în mod obişnuit în îngrăşăminte au tendinţa să reducă umiditatea critică.

În tabela 6 se redau valorile umidităţii relative critice, stabilite experimental la TVA (S.U.A.), [3] pentru îngrăşămintele compuse pe bază de uree şi fosfaţi de amoniu în comparaţie cu produse de concentraţie comparabilă, obţinute după alte procedee.

Datele prezentate arată că toate îngrăşămintele, cu excepţia polifosfaţilor de amoniu, au o umiditate

Tabela 6

UMIDITATEA RELATIVĂ CRITICĂ LA 30°C A UNOR ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE

Produsul	Concentraţia	Umiditatea relativă critică aproximativă, %
Nitrofosfaţi	20-20-0	50—55
Uree-fosfaţi de amoniu	32-22-0	50—55
Uree-fosfaţi de amoniu	29-29-0	50—55
Azotat de amoniu-fosfaţi de amoniu	25-25-0	55—60
Nitrofosfaţi	15-15-15	45—50
Uree-fosfaţi de amoniu	20-20-20	40—45
Polifosfaţi de amoniu	15-60-0	70—75
Uree-polifosfaţi de amoniu	30-30-0	60—65

critică mai mică decît 60%. Dat fiind că umiditatea atmosferică în cele mai multe regiuni este superioară acestei valori, apare ca necesară protejarea îngrăşămintelor înainte de a fi depozitate. De asemenea se constată că introducerea clorurii de potasiu, indiferent de tipul de îngrăşământ, scade umiditatea relativă critică cu 5—10%.

Pentru a caracteriza higroscopicitatea unui produs, este necesar a se cunoaşte nu numai valoarea umidităţii relative critice dar şi viteza de absorbţie şi de penetraţie a apei.

Cantitatea de apă absorbită de îngrăşăminte s-a măsurat practic, determinînd la anumite intervale de timp creşterea în greutate a produselor cu o granulaţie de −2 +3 mm expuse la o umiditate relativă a aerului controlată şi la temperatura mediului ambiant.

În figurile 3 şi 4 se prezintă viteza de absorbţie a apei pentru sortul 36-18-0 pe bază de uree la umiditatea relativă de 65 şi 80%, la 25°C, stabilită în laborator, în comparaţie cu azotatul de amoniu, nitrofosfaţii de tipul 20-20-0 şi fosfaţii de amoniu 16-48-0.

Curbele obţinute arată că sorturile cu uree absorb apă mai repede decît fosfatul de amoniu 16-48-0, dar mai încet decît nitrofosfaţii şi azotatul de amoniu.

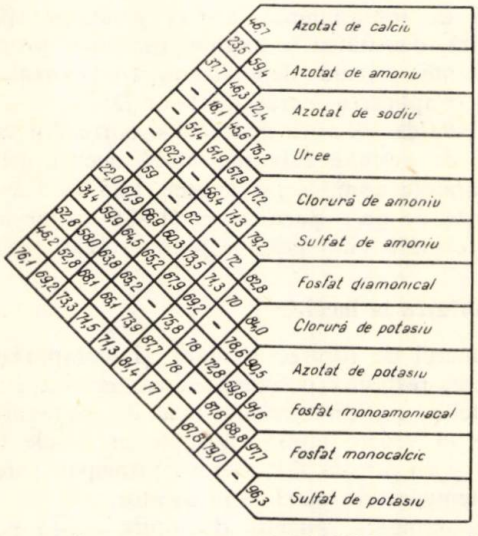


Fig. 2. Umiditatea relativă critică la 30°C a unor săruri pure care intră în compoziţia îngrăşămintelor şi a amestecurilor binare ale acestora.

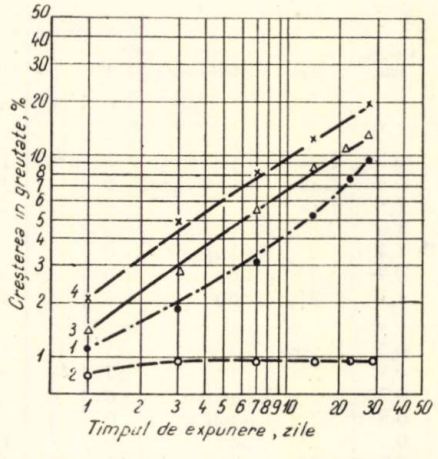


Fig. 3. Creşterea în greutate a sortului 36-18-0 cu uree la umiditatea relativă 65% şi temperatura ambiantă: *1*—36-18-0 fosfaţi de amoniu cu uree; *2*—16-48-0 fosfaţi de amoniu; *3*—20-20-0 nitrofosfaţi; *4*—35-0-0 azotat de amoniu.

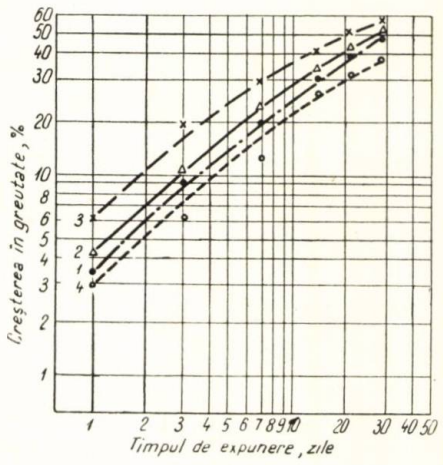


Fig. 4. Creşterea în greutate a sortului cu uree, la o umiditate relativă de 85% şi temperatura ambiantă: *1*—36-18-0 fosfaţi de amoniu cu uree; *2*—16-48-0; fosfaţi de amoniu; *3*—35-0-0 azotat de amoniu; *4*—20-20-0 nitrofosfaţi.

Comportarea la depozitare

Necesitatea îngrăşămintelor de a curge liber şi după ce au fost depozitate — în vrac sau ambalate —, pentru a putea fi dozate şi împrăştiate uniform, a impus stabilirea unui procedeu de evaluare a acestei însuşiri. Metoda utilizată [3] în general în scopul arătat consta în depozitarea îngrăşămintelor în saci de 25 kg, aşezaţi în stive de 20 bucăţi, în magazii unde condiţiile în care se fac determinările sînt identice cu cele atmosferice.

Probele care urmează a fi studiate sînt ambalate în saci formaţi din şase foi, din care două bituminizate, şi apoi aşezaţi la baza stivei, în patru poziţii diferite.

Tabela 7

COMPORTAREA LA DEPOZITARE ÎN SACI A PRODUSELOR UREE-FOSFAŢI DE AMONIU

Sortul	Umiditate, %	Agent condiţionare	Bulgări de 6 mm, %			
			timp depozitare, luni			
			1	3	6	9
29-29-0	0,4	fără	0	0	17	—
	0,9	fără	8	7	25	—
	1,5	fără	9	8	30	—
	1,0	2,5% Kieselgur	0	3	5	—
	1,4	2% Kieselgur	0	2	9	6
	0,9	2% caolin	0	4	6	7
	1,1	2% caolin	1	5	11	14
36-18-0	0,2	fără	35	37	52	73
	0,8	fără	57	69	76	90
	0,2	2% Kieselgur	0	0	0	2
	0,8	2% Kieselgur	0	2	5	9
	0,2	2% caolin	0	0	12	14
	0,8	2% caolin	13	20	43	45
25-15-15	0,6	fără	0	0	22	46
	0,5	2% caolin tratat	0	0	0	0
	0,4	2% Kieselgur	0	0	0	0

Măsurătorile făcute la anumite intervale urmăresc stabilirea prinderii în masă a îngrăşămintelor înainte de a fi deplasate, precum şi a cantităţii de bulgări mai mari de 6 mm care rămîn după ce sacii au fost aruncaţi o dată de la înălţimea de 1 m.

Rezultatele obţinute cu cîteva sorturi cu uree — fosfaţi de amoniu, condiţionate cu diverse substanţe, sînt arătate în tabela 7 [3].

Îngrăşămintele compuse pe bază de uree—fosfaţi de amoniu, cu o umiditate pînă la 0,5%, pot fi depozitate în mod satisfăcător trei luni, dar în şase luni se prind în masă. Aceleaşi sorturi, conţinînd pînă la 1,4% apă, se comportă mulţumitor timp de nouă luni, dacă sînt pudrate cu 2% Kieselgur.

Tabela 8

GREUTATEA SPECIFICĂ APARENTĂ, DENSITATEA ŞI UNGHIUL DE TALUZ AL UNOR ÎNGRĂŞĂMINTE

Sortul	Greutatea specifică aparentă a granulelor	Densitatea în vrac, t/m³		Unghiul de taluz
		netasat	tasat*	
Uree-fosfaţi de amoniu				
29-29-0	1,25	0,69	—	—
34-17-0	1,28	0,71	0,75	34
20-20-20	1,51	0,87	—	—
Nitrofosfaţi				
20-20-20	1,70	1,04	1,09	32
26-13-0	1,68	0,99	1,04	32
15-15-15	1,79	0,87	0,90	37
Azotat de amoniu fosfaţi de amoniu				
30-10-0	1,58	0,88	—	36
Uree-polifosfaţi de amoniu				
30-30-0	1,43	0,71	0,74	37
22-44-0	1,48	0,75	0,80	36

* Scuturare de trei ori de la 15 cm înălţime.

În tabela 8 se redau unele caracteristici ale cîtorva sorturi de îngrăşăminte, astfel: greutatea specifică aparentă, densitatea şi unghiul de taluz, proprietăţi importante privind depozitarea, transportul, însăcuirea şi aplicarea îngrăşămintelor [3].

Greutatea specifică aparentă a sorturilor cu uree fosfaţi de amoniu este mai mică decît a celorlalte îngrăşăminte compuse, şi anume 1,25 la 1,29 şi se datoreşte pe de o parte ureei (1,32), iar pe de altă parte formării unor granule poroase [11].

Comportarea la încălzire

Punctul de topire, precum şi comportarea la încălzire, respectiv descompunerea termică a îngrăşămintelor, sînt caracteristici fizice determinante dacă se are în vedere faptul că toate produsele trebuie uscate şi că aceştia sînt factorii principali care limitează temperatura maximă în uscător.

De asemenea, punctul de topire indică posibilitatea unei granulări a îngrăşămintelor prin perlare sau alt sistem aplicabil produselor sub formă de topituri, ca, de exemplu, în mediu lichid.

Tabela 9

PUNCTELE DE TOPIRE PENTRU UNELE ÎNGRĂŞĂMINTE SIMPLE ŞI COMPUSE

Sortul	Conţinutul în elemente nutritive	Temperatura de topire, °C
Uree-fosfaţi de amoniu	21-42-0	153
Uree-fosfaţi de amoniu	25-37-0	141
Uree-fosfaţi de amoniu	29-29-0	145
Uree-fosfaţi de amoniu	33-22-0	135
Uree-fosfaţi de amoniu	36-18-0	130
Uree-fosfaţi de amoniu	25-15-15	133
Uree-fosfaţi de amoniu	17-27-17	143
Azotat de amoniu—fosfaţi de amoniu	30-10-0	152
Azotat de amoniu—fosfaţi de amoniu	25-25-0	153
Nitrofosfaţi	26-13-0	148
Nitrofosfaţi	20-20-0	152
Uree-polifosfaţi de amoniu	22-44-0	123
Uree-polifosfaţi de amoniu	30-30-0	126
Polifosfaţi de amoniu	15-60-0	150
Azotat de amoniu	33,5-0-0	167
Uree	46-0-0	137

În tabela 9 se arată punctele de topire a unor îngrăşăminte cu uree, în comparaţie cu produsele analoage obţinute după diferite procedee.

Sorturile cu uree—fosfaţi de amoniu au puncte de topire cuprinse între 130 şi 153°C şi scade în general pe măsură ce conţinutul în uree creşte. Adaosul de clorură de potasiu nu a avut nici un efect.

La determinarea valorilor prezentate în tabelă s-a utilizat aparatul tip Nalge-Axelrod prezentat schematic în figura 5. Acesta constă dintr-un bloc din oţel inoxidabil încălzit electric, în care se introduce granula de îngrăşământ. Temperatura blocului este măsurată cu un termometru din sticlă. Granula este observată cu ajutorul unui microscop care măreşte de 25 ori. Se consideră punct de topire, temperatura la care granula este învelită cu un strat de material topit. În general, se fac măsurători pe un număr mai mare de granule, 10 pînă la 20 şi apoi se calculează media.

În ceea ce priveşte stabilitatea termică [13], o condiţie esenţială pentru menţinerea constantă în timpul fabricării şi al depozitării a conţinutului în elemente nutritive, în special în azot, s-au stabilit curbele termogravimetrice şi termodiferenţiale atît pentru componenţii puri care intră în compoziţia îngrăşămintelor compuse cu uree-fosfaţi de amoniu, cît şi pentru produsele 2-1-0 şi 1-1-1 obţinute în laborator de compoziţia prezentată în tabela 4*.

Din examinarea datelor prezentate în figurile 6, 7, 8, reiese că ureea începe să se descompună începînd cu temperatura de circa 130°C o dată cu topirea ei, ajungînd la 190°C la circa 50%, fiind mai instabilă decît azotatul de amoniu.

Fosfatul diamoniacal începe să piardă în greutate prin încălzire la peste 120°C, ajungînd la 15% atunci cînd temperatura atinge pe cea de topire a fosfatului monoamoniacal (circa 193°C). În continuare, descompunerea are loc concomitent cu deshidratarea moleculară.

* Analizele termodiferenţiale şi termogravimetrice au fost efectuate în cadrul laboratorului de analize fizice de la ICECHIM de un colectiv format din: ing. Zaharia Monica şi fizician Marinescu Olga.

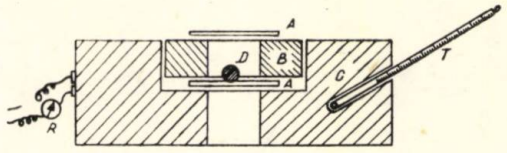


Fig. 5. Aparatul Nalge-Axelrod pentru determinarea punctului de topire:

A — sticlă pentru protecţia microscopului; *B* — bloc metalic circular; *C* — bloc metalic încălzit; *D* — granulă; *T* — termometru; *R* — reostat.

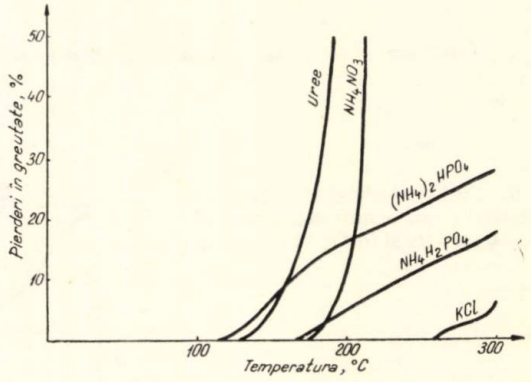


Fig. 6. Curbele termogravimetrice ale unor compuşi din îngrăşămintele complexe (săruri p.a.).

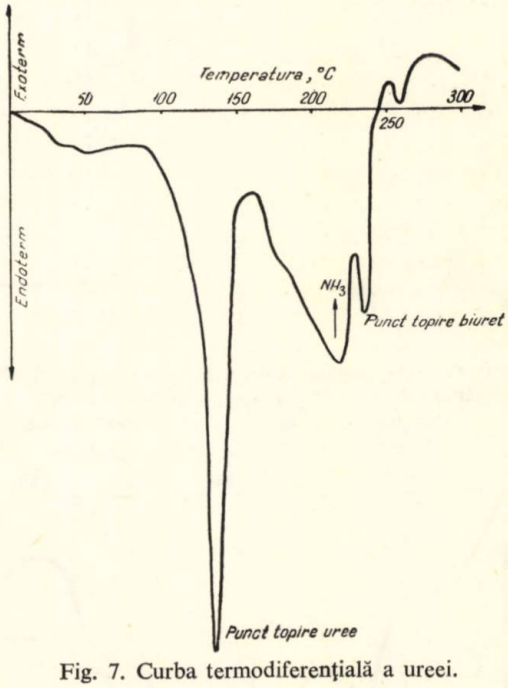


Fig. 7. Curba termodiferenţială a ureei.

Clorura de potasiu, componentul folosit în mod obişnuit ca sursă de potasiu, este stabilă pînă la 260°C şi în consecinţă nu afectează condiţiile care se impun a se respecta la uscarea acestor sortimente.

În ceea ce priveşte cele două tipuri de îngrăşăminte studiate în laborator 36-18-0 şi 20-20-20, ale căror curbe sînt prezentate în figura 9 şi 10, reiese că ambele se comportă practic asemănător. Astfel, la temperaturi de peste 80°C, acestea pierd în greutate la început umiditatea, apoi are loc descompunerea ureei, care la 130°C ajunge la 25—35% în funcţie de conţinutul sortului respectiv în acest component.

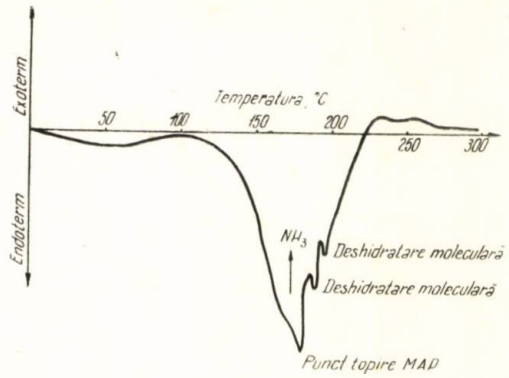


Fig. 8. Curba termodiferențială pentru fosfatul diamoniacal.

În intervalul 130—170°C curbele prezintă un palier corespunzător topirii ureei, după care pierderile cresc din nou atingînd valori de 48—52% ca urmare a descompunerii fosfaților amoniacali.

Ținînd seamă de comportarea la încălzire a acestor noi tipuri de îngrășăminte, temperatura produsului la ieșirea din uscător nu trebuie să depășească 80—82°C pentru a evita descompunerea și totodată lipirea materialului.

Pe baza datelor prezentate și avînd în vedere multiplele avantaje pe care le prezintă îngrășămintele compuse pe bază de uree și fosfați de amoniu, acestea fac parte din sorturile cele mai concentrate care se pot realiza industrial în condiții economice.

Fig. 9. Curbele termogravimetrică și termodiferențială pentru îngrășămîntul 36-18-0 cu uree și fosfat de amoniu.

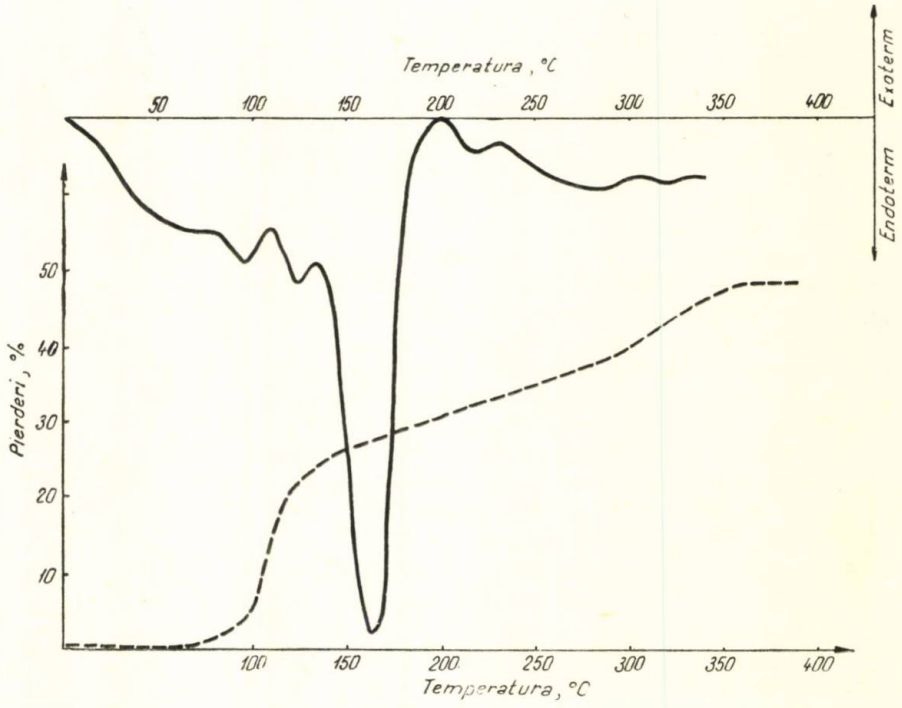
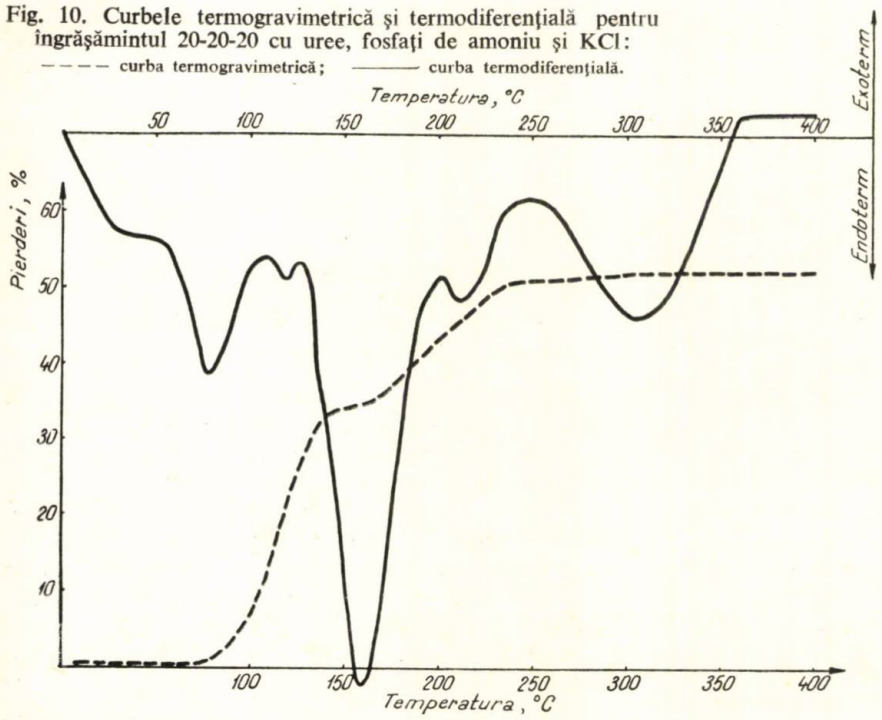


Fig. 10. Curbele termogravimetrică și termodiferențială pentru îngrășămintul 20-20-20 cu uree, fosfați de amoniu și KCl:
---- curba termogravimetrică; ——— curba termodiferențială.



Bibliografie

1. Frazier, A. W., Lehr, J. R. și Smith, J. P., În: J. Agr. Food Chem. 15, 1967, p. 345—347.
2. Phillips, A. B., Hicks, G. C., Spencer, N. L. și Silverberg, J. În: J. Agr. Food Chem. 5, nr. 11, noiemb. 1957, p. 834—839.
3. Hignett, P. T. În: Phosphore et Agriculture, nr. 48, oct. 1967, p. 9—32.
4. Jewell, R. E. În: J. Sci. Food Agr. 13, nr. 8, aug. 1962, p. 414—422.
5. Young, R. D., Hicks, G. C. și Davis, C. H. În: J. Agr. Food Chem. 10, nr. 6, noiemb. dec. 1962, p. 442—447.
6. * * * În: J. Agr. Food Chem. 7, nr. 9, sept. 1959, p. 597—598.
7. Borland, C. L. și Schall, D. E. În: J. Associat Official Agr. Chemists, 42, nr. 5, 1959, p. 579—586.
8. Guerrant, O. G. și Brown E. D. În: J. Agr. Food Chem. 13, nr. 6, noiemb.-dec. 1965, p. 493—496.
9. Reisch, C. J. și Burnet, G. În: J. Agr. Food Chem. 13, nr. 4, iul.-aug. 1965, p. 311—316.
10. Neuman, L. E. și Hull, H. L. În: Farm. Chemicals, iul. 1965, p. 49—50; sept. 1965, p. 48—50, 70.
11. * * * În: Phosphorus, and Potassium nr. 13, oct. 1964, p. 23—24.
12. Payne, J. A. În: Chem. Process Eng. nr. 1, ian. 1966, p. 5—10.
13. Man, M. În: Rev. Chim. 18, nr. 3, mart. 1967, p. 145—152.

T. D. Ionescu şi Gh. Tudorache

SCHIMBĂTORI DE IONI SINTETICI ANORGANICI

Nota II

SĂRURILE HETEROPOLIACIZILOR

În ultimul timp, atenţia cercetătorilor, a fost atrasă de încă o clasă a substanţelor anorganice greu solubile, capabile de schimb ionic, şi anume, de către sărurile heteropoliacizilor, care au formula generală $M_3X\ Y_{12}O_{40}n\ H_2O$ unde X poate fi: P, As, Sb, Si, iar Y: Mo, W, V.

Este cunoscut faptul că la determinarea analitică a fosforului ca fosfomolibdat de amoniu, dacă se spală precipitatul cu o soluţie de azotat de potasiu, ionul de amoniu este înlocuit parţial de potasiu, iar precipitatul spălat, poate fi readus la compoziţia iniţială, prin tratare cu o soluţie de azotat de amoniu. Ionii de sodiu, pot de asemenea să dezlocuiască ionii de amoniu, dar într-o măsură mai mică decît potasiu. Schimbul ionic care are loc, depinde de concentraţia soluţiei folosite pentru spălarea precipitatului. Despre proprietăţile de schimb ionic ale sărurilor heteropoliacizilor, se găsesc indicaţii în lucrările lui Bahter şi Griffin [1], Gisiger [2], Thistlethwaite [3], Maier şi Treadwell [4]. Primul studiu sistematic asupra schimbului ionic pe molibdofosfatul de amoniu, a fost comunicat de Buchwald şi Thistlethwaite [5], care au tratat sarea respectivă cu soluţii ce conţineau metale alcaline şi alcalino-pămîntoase, cu o concentraţie de 0,1—1 m şi cu o soluţie care conţinea taliu şi acid azotic într-o concentraţie de 0,08 m. Aceştia au constatat că numărul de echivalenţi al ionilor din faza solidă, a rămas constant şi egal cu trei pentru toate cazurile. Rezultatele experimentale au dovedit că fosfomolibdatul de amoniu nu are formula ideală menţionată şi că el este o sare acidă cu aproximativ 2,5 echivalenţi de amoniu şi 0,5 echivalenţi de hidrogen.

Ionii de amoniu şi hidrogen, pot fi înlocuiţi de alţi cationi.

Fosfomolibdatul de amoniu, manifestă o înaltă selectivitate faţă de metalele alcaline. Pentru aprecierea selectivităţii Smit [6] a efectuat determinarea coeficienţilor de distribuţie (Kd) pentru ionii metalelor alcaline din soluţie 0,1 m NH_4NO_3 pe fosfomolibdatul de amoniu şi răşina Dowex 50 — X_{10} în forma amoniu. Rezultatele obţinute, au dovedit că Kd pentru Cs pe fosfomolibdatul de amoniu este aproape de 100 ori mai mare decît pe cationitul organic.

Într-un studiu mai detaliat [7] sînt indicaţi coeficienţii de distribuţie pentru cationii metalelor alcaline şi ionii Ag^+, Tl^+, la pH = 2, pe sărurile heteropoliacide: molibdofosfatul, molibdoarseniatul, molibdosilicatul şi tungstosilicatul de amoniu.

Pe baza datelor obţinute s-a constatat că:

— ionii Tl^+ şi Ag^+ se reţin mai puternic decît cationii metalelor alcaline;

— capacitatea de schimb ionic se măreşte pe măsură ce creşte numărul de ordine şi raza cationului;

— coeficienţii de distribuţie sînt aproape independenţi de pH pentru intervalul pH = 1,1—4,5;

— cationii polivalenţi manifestă un schimb neglijabil în soluţii acide, dar sînt reţinuţi puternic din soluţii neutre.

Proprietăţile de schimb ionic ale sărurilor de amoniu ale heteropoliacizilor, depind de metoda folosită pentru prepararea lor.

Smit şi colaboratorii săi [8] a folosit NH_4PMo, la separarea microcantităţilor de $^{42}K^+$, $^{86}Rb^+$, şi $^{137}Cs^+$, în condiţii dinamice făcînd eluarea cu soluţii de NH_4NO_3 de concentraţii diferite.

Aceeaşi autori [9] au reuşit să separe microcantităţile de $Na^+—K^+$, $K^+—Rb^+$, $Rb^+—Cs^+$, arătînd că schimbul ionilor de Rb^+ şi Cs^+ cu ionii de amoniu, se supune legii acţiunii maselor. În condiţii dinamice rubidiul schimbă 80% şi cesiul 60% din conţinutul total de amoniu din faza solidă.

Krtil [10, 11, 12, 13] a constatat că NH_4PW este mai stabil decît NH_4PMo, în mediu puternic acid, în care folosirea acestor săruri ca schimbători de ioni este cea mai eficace.

Krtil şi Krivy [14] au sintetizat săruri de amoniu ale acidului fosforowolframomolibdenic cu diferite rapoarte molare Mo : W = 4/5 (I), Mo : W = 6/6 (II), Mo : W = 8/4 (III), folosindu-le ca schimbători de cationi pentru ionii Rb^+ şi Cs^+.

Caron şi Sugihar [15], au studiat separarea cesiului de alţi cationi monovalenţi, pe fosfowolframatul de taliu (TlPW). Selectivitatea acestui cationit, pentru anumiţi ioni monovalenţi descreşte în ordinea: $Cs^+ \gg Ag^+ > Rb^+ > K^+$.

Surgutsk şi Serebrenikov [16] au preparat un nou schimbător de ioni anorganic, silicofosfomolibdatul (SiPMo) şi au separat pe acesta, elementele pămînturilor rare. Schimbătorul a fost sintetizat astfel: un amestec de cuarţ şi anhidridă fosforică s-a topit la 1 000—1 100°C, timp de 1,5—2 ore, cu agitare periodică. Combinaţia obţinută, s-a fărîmiţat şi s-a tratat cu soluţie saturată de molibdat de amoniu la 70—80°C, în mediu de acid azotic.

După aceea, s-a filtrat pe un filtru poros şi s-a uscat la 100—110°C pînă la greutatea constantă. Capacitatea de schimb pentru Pm^{4+}, s-a determinat în condiţii statice şi a fost egală cu 8,86 mechiv/g. Autorii au încercat să separe ^{147}Pm şi ^{91}Y pe care i-au reţinut pe schimbătorul de ioni în forma -H, iar eluarea au făcut-o cu o soluţie de 0,5% $Na_2P_2O_7$ cu pH = 3, 4, 5, 6. La pH = 3 şi pH = 6 separarea nu se poate realiza; la pH = 4 şi pH = 5, separarea se produce, dar nu suficient de clar.

Marea selectivitate a diferiţilor schimbători de ioni anorganici, s-a folosit în cromatografia pe hîrtie, utilizîndu-se hîrtii impregnate cu cationitul respectiv [17]. În cazul fosfomolibdatului de amoniu, metalele alcaline se pot separa în primul rînd în trei grupe ($Cs^+ + Rb^+$; K^+; $Na^+ + Li^+$) făcîndu-se developarea cu o soluţie 0,1 n NH_4NO_3 + 0,2 n HNO_3. Hîrtia se taie în trei porţiuni, corespunzător celor trei grupe; cesiul şi rubidiul se separă pe prima porţiune, developînd cu o soluţie 0,2 n HNO_3 + 3,5 n NH_4NO_3, sodiul şi litiul pe cea de a treia, developînd cu etanol 95%. Unele elemente radioactive au fost separate în acelaşi fel [18].

OXIZII ŞI HIDROXIZII METALELOR POLIVALENTE

Oxizii de fier, aluminiu, zirconiu, titan, toriu, zinc, staniu în funcţie de pH-ul soluţiilor de electroliţi cu care vin în contact, se pot folosi ca schimbători de cationi, sau ca schimbători de anioni [19].

Această comportare se bazează pe considerentul că o grupă hidroxil legată de un atom metalic cu proprietăţi amfotere poate să disocieze în două moduri:

$$M\text{—OH} \begin{cases} \nearrow\swarrow\ M^+ + OH^- \text{ (a)} \\ \searrow\nwarrow\ MO^- + H^+ \text{ (b)} \end{cases}$$

Cazul (a) este favorizat de un pH scăzut şi duce la un schimb de anioni, iar cazul (b) este determinat de un pH ridicat, şi duce la un schimb de cationi.

În apropierea punctului izoelectric, nu are loc nici un fel de schimb ionic, deoarece disocierea grupelor hidroxil este minimă. Valoarea pH-ului la care schimbul este neglijabil este determinată de constantele de ionizare (Ka şi Kb) care depind de natura lui M şi probabil de natura anionilor sau cationilor de schimb, care înlocuiesc ionii OH^- respectiv H^+.

Astfel în reacţia generală de schimb:

$$M\text{—OH} + X^- \overset{1}{\rightleftarrows} M^+ + OH^- + X^- \overset{2}{\rightleftarrows} MX + OH^-$$

dacă afinitatea lui M pentru X^- este considerabil mai mare decît pentru OH^-, adică dacă K_2 este mare, atunci chiar dacă constanta de disociere K_1 este mică, înlăturarea aproape completă a lui M^+ în a doua treaptă poate fi suficientă pentru a învinge gradul de ionizare al M—OH în mod normal scăzut.

În consecinţă, se poate să nu se găsească un pH bine definit la care să aibă loc trecerea de la schimbul de cationi la schimbul de anioni, în afară de cazul cînd afinităţile schimbătorului pentru ioni diferiţi sînt similare ca mărime [20]. Adsorbţia prin schimb ionic a cationilor şi a anionilor pe oxizii şi hidroxizii amfoteri poate să servească şi ca metodă de modificare a compoziţiei chimice a suprafeţei catalizatorilor şi pentru a regla proprietăţile lor catalitice [21].

Hidroxidul de fier adsoarbe în condiţii bune cationii metalelor alcaline şi alcalino-teroase care se şi eluează uşor, [22] spre deosebire de cationii cu valenţă mare, (Ce^{3+}, Y^{3+}, Pm^{3+}, Ru^{4+}) care se eluează mult mai greu [23]. Condiţiile de obţinere ale hidroxidului de fier, au o mare influenţă asupra structurii şi capacităţii sale de schimb ionic [24]. Conform datelor din literatură iniţial particolele de hidroxid de fier au structura Fe $(OH)_2$ — O — Fe(OH) — O — FeOH — Fe = 0.

Prin polimerizarea acestor molecule, se obţin particule amorfe mari cu cîte 40—50 atomi de fier, care ulterior cristalizează.

Hidroxidul de aluminiu poate adsorbi prin schimb ionic, atît cationi cît şi anioni, în funcţie de pH-ul soluţiei după ecuaţiile:

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + OH^-; \quad (1)$$

$$Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2O^- + H^+. \quad (2)$$

În mediu acid hidroxidul de aluminiu se comportă ca schimbător de anioni, iar în mediu bazic ca schimbător de cationi.

Pe oxizii de aluminiu au fost studiate anumite procese cromatografice, stabilindu-se serii în care sînt dispuşi cationii şi anionii după adsorbţie [25]. În cazul oxidului de aluminiu, cu proprietăţi de schimb cationic, pot interveni ca ioni de schimb, ionii de sodiu care există ca impurităţi $(Al_2O_3)_x \cdot (AlO_2^-Na^+)$. Prin spălarea cu acid azotic se obţine un oxid de aluminiu, cu proprietăţi de schimb anionic, $(Al_2O_3)_x \cdot (AlO^+NO_3^-)$, ionii de schimb fiind ionii NO_3^- [26].

Oxidul de zinc este un ionit amfoter, cu grupe funcţionale de tip slab acid în soluţii alcaline şi de tip slab bazic în soluţii acide, într-un domeniu restrîns de pH (6,5—9,5). La pH mai mare decît 9,5 se produce formarea diferiţilor zincaţi, iar la pH mai mic decît 6,5, este posibilă formarea sărurilor bazice de compoziţie variabilă [27, 28].

Se pot prepara oxizi micşti prin înglobarea în structura unui oxid sau hidroxid, a unui cation, care are o valenţă mai mare cu o unitate, decît metalul iniţial; sarcina pozitivă rezultată va fi echilibrată de prezenţa diferiţilor anioni.

Se poate da ca exemplu $Zn(OH)_2$ în care Zn^{2+} este înlocuit parţial cu Al^{3+} şi $Al(OH)_3$; Al^{3+} este înlocuit parţial cu un element tetravalent (Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}), formulele generale fiind:

$$Zn_{1-n}Al_n(OH)_2X_n \text{ şi } Al_{1-n}M^{IV}(OH)_3X_n \quad (29)$$

În ultimii ani, s-au studiat proprietăţile de schimb ionic ale unor oxizi ai metalelor tetravalente ca: SiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2.

În realitate, aceste substanţe nu au formulele oxidului simplu menţionat; dacă se încălzesc la temperaturi ridicate, se constată că pierd cantităţi

diferite de apă, care nu este prezentă ca apă de hidratare.

Acești oxizi sînt în mod obișnuit descriși ca hidroxizi; prezența grupelor hidroxil a fost pusă în evidență cu ajutorul spectrelor în infraroșu și prin schimbul hidrogenului din aceste grupe cu deuteriu din apa grea.

Oxizii metalelor tetravalente se comportă fie ca schimbători de cationi, fie ca schimbători de anioni, în funcție de bazicitatea atomului de metal central și de tăria legăturii metal-oxigen, față de cea a legăturii oxigen-hidrogen din grupa hidroxil.

Sînt propuse două mecanisme, după care este posibil să decurgă procesele de schimb ionic, în prezența acestor oxizi [30]:

Soluție acidă — Soluție alcalină

1) $\diagup\!\!\diagdown M^+ + OH^- \rightleftarrows \diagup\!\!\diagdown M{-}OH \rightleftarrows \diagup\!\!\diagdown M{-}O^- + H^+$

2) $\diagup\!\!\diagdown M{-}OH_2^+ \overset{H^+}{\rightleftarrows} \diagup\!\!\diagdown M{-}OH \overset{OH^-}{\rightleftarrows} \diagup\!\!\diagdown M{-}O^- + H_2O$

După primul mecanism ca ioni de schimb (contraioni) în soluție acidă servesc ionii OH^-, iar în soluție alcalină ionii H^+.

După al doilea mecanism, gruparea bazică $-\overset{|}{M}-OH$, în mediu acid preia ionii de hidrogen, transformîndu-se în $-\overset{|}{M}-OH_2^+$ și în același timp o cantitate echivalentă de anioni este legată sub formă de contraioni. Dacă se notează acești anioni cu *A*, atunci schimbul cu alți anioni *B*, va decurge astfel:

$$-\overset{|}{M}-OH_2A + B \rightleftarrows -\overset{|}{M}-OH_2B + A^-$$

Bioxidul de siliciu manifestă numai proprietăți de schimb cationic [31], căci afinitatea electronică mare a ionului de siliciu tetravalent duce la o bazicitate foarte scăzută a grupei hidroxil. Din această cauză ionii hidrogen ai acestei grupe, pot fi înlocuiți ușor cu alți cationi, chiar în soluții acide.

Ceilalți oxizi tetravalenți, au atît proprietăți de schimb cationic, cît și proprietăți de schimb anionic, în funcție de *p*H-ul soluției. Datorită bazicității reduse a staniului, trecerea de la comportarea de schimbător de anioni a SnO_2, la cea de schimbător de cationi se face la un *p*H mai mic decît în cazul ThO_2 sau ZrO_2 [32]. Deși în soluții acide ThO_2 și ZrO_2 se comportă ca schimbător de anioni, în intervalul de *p*H 2—5, pot adsorbi și unii cationi care au tendință pronunțată spre hidroliză (UO_2^{2+}, Cr^{3+}), precum și unii cationi ai metalelor bivalente de tranziție (Cu^{2+}, Ni^{2+}) [33].

Oxizii de zirconiu, thoriu și titan pot fi preparați, prin adăugarea rapidă de alcalii, într-o soluție bine agitată, care conține sarea corespunzătoare a metalului respectiv [$ZrO(NO_3)_2$ în soluție de HNO_3 1n, $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ în apă; $TiOSO_4$ în soluție de H_2SO_4 1n]. Precipitatul gelatinos care se formează se spală cu apă demineralizată pînă la reacție neutră și se usucă la 50—100°C [34].

Oxidul și hidroxidul de zirconiu manifestă proprietăți de schimb selectiv [35] datorită gradului diferit de accesibilitate a ionilor în interiorul porilor.

Pe oxidul și hidroxidul de zirconiu, în stare pură, se pot presupune două mecanisme de schimb ionic [36]. După primul mecanism, schimbul este determinat de disocierea hidroxidului de zirconiu, după tipul acid sau bazic. După al doilea mecanism, în mediu acid, în urma interacțiunei dintre ionul OH^- al hidroxidului și ionul H^+ al acidului se formează apă, care rămîne fixată în interiorul, sau pe suprafața matriței hidroxidului de zirconiu. Acesta capătă astfel o încărcătură electrică pozitivă, care va fi neutralizată, atît în schimbător, cît și în soluție, de o cantitate echivalentă de anioni. În cazul cînd anionii, nu difuzează în interiorul matriței și rămîn la suprafață, pot fi schimbați ușor cu alți anioni din soluție. Astfel poate fi determinată capacitatea de schimb anionic a hidroxidului de zirconiu. Un fenomen asemănător se produce în mediu alcalin, cu deosebire că matrița se încarcă negativ, iar cationii care se găsesc la suprafața hidroxidului, vor determina capacitatea de schimb cationic:

$$Zr(OH)_4 + HCl \rightleftarrows [Zr(OH_3)H_2O]^+Cl^-;$$

$$Zr(OH)_4 + NaOH \rightleftarrows [Zr(OH)_3OH_2O]^-Na^+.$$

Este evident, cu cît este mai mic *p*H-ul soluției, cu atît este mai mare încărcătura electrică pozitivă a matriței; capacitatea de schimb anionic va crește.

Pe măsură ce *p*H-ul soluției se mărește, crește și sarcina electrică negativă a matriței și prin urmare și capacitatea de schimb cationic.

Bioxidul și hidroxidul de titan au o bună stabilitate fizică și chimică și au proprietăți apreciabile de schimb, chiar la *p*H-uri joase [37]. S-a încercat aplicarea acestor schimbători de ioni pe bază de titan la extragerea uraniului din apa de mare [38].

Oxidul și hidroxidul de thoriu sînt mai puțin promițători, din cauză că nu au stabilitate fizică și pentru că au capacitate de schimb ionic mai redusă.

Capacitatea de schimb ionic a unui oxid sau hidroxid în stare pură este determinată în general de gradul lui de disociere după tipul acid sau bază (α_1 sau α_2), la limită de fază schimbător-soluție, care depinde de: *p*H, concentrație, natura solventului, temperatură etc. Contraionii H^+ sau OH^-, care condiționează proprietățile de schimb ionic, se găsesc pe învelișul exterior al stratului dublu electric. Dacă schimbul se produce numai pe suprafață, atunci capacitatea totală, pentru condițiile alese va fi dată de relația [39]:

$$G = \alpha NS,$$

în care:

G este capacitatea de schimb care se referă la un g schimbător;
α — gradul de disociere/unitatea de suprafață;
N — numărul de grupe OH/unitatea de suprafață;
S — suprafața specifică a schimbătorului.

În cazul cînd schimbul are loc și în interiorul granulelor de oxid sau hidroxid, se poate scrie că:

$$G = \alpha MV$$

unde:

M este numărul de grupe OH/unitatea de volum;
V — volumul specific al schimbătorului.

Schimbul ionic pe oxizii și hidroxizii amfoteri are caracter de reacție chimică eterogenă, la limita stratului dublu electric. La starea de echilibru, pentru schimbul a doi ioni de valențe diferite, a fost propusă ecuația:

$$\frac{f' \cdot M^{1/z_1} \cdot gM_1^{1/z_1}}{f' \cdot M^{1/z_2} \cdot gM_2^{1/z_2}} = K \cdot \frac{f \cdot M_1^{1/z_1} \cdot C\,M_1^{1/z_1}}{f \cdot M_2^{1/z_2} \cdot C\,M_2^{1/z_2}}, \qquad [40]$$

unde:

g este concentrația ionului în faza solidă;
C — concentrația ionului în soluție;
f' — coeficientul de activitate al ionului în faza solidă;
f — coeficientul de activitate al ionului în soluție;
z — valența ionului;
M — metalul considerat;
K — constanta de schimb ionic.

Determinarea coeficientului de activitate a ionului, în faza solidă, nu este posibilă. Pentru astfel de schimbători de ioni, ca oxizii și hidroxizii puri, concentrația ionilor în fază solidă este mică și coeficienții de activitate se pot lua egali aproximativ cu unitatea.

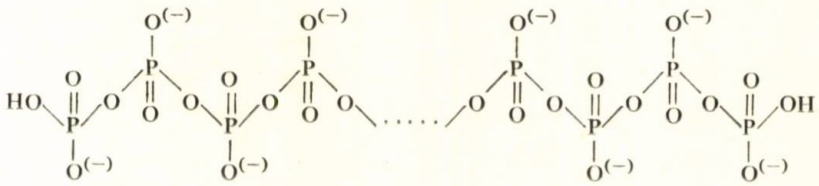
ALȚI SCHIMBĂTORI DE IONI ANORGANICI

Fosfatul de calciu are proprietăți de schimb ionic, și se poate folosi la extragerea din soluții a acelor cationi ai căror fosfați sînt mai puțini solubili decît fosfatul de calciu, conform reacțiilor [41, 42]:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Pb^{2+} = Pb_3(PO_4)_2 + 3\,Ca^{2+};$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,Bi^{3+} = 2\,BiPO_4 + 3\,Ca^{2+}.$$

Dintre fosfații condensați, cei mai stabili sînt polifosfații, ai căror anioni sînt formați dintr-un anumit număr de tetraedrii PO_4, legați linear prin intermediul oxigenului:



(43)

Ca polielectroliți, polifosfații au proprietăți de schimb ionic.

În soluții apoase, polifosfații metalelor alcaline se găsesc disociați în anioni polifosfat (cu un număr mare de sarcini negative) și cationi ai metalelor alcaline (cu o singură sarcină pozitivă). Mobilitatea cationilor este limitată de sarcina electrică mare a anionului, astfel încît numai o parte din aceștia (cel mult 30%), trec în soluție sub formă de cationi liberi, care se pot schimba cu alți cationi [44].

Un schimbător de ioni anorganic este molibdatul ferocianic [45], [46]. Acesta se prepară prin amestecarea molibdatului de sodiu în soluție de HCl, cu $H_4Fe(CN)_6$. Precipitarea decurge în condiții optime, dacă raportul H/Mo și Mo/Fe din amestecul de reacție este > 2. $H_4Fe(CN)_6$ necesar, se obține prin trecerea unei soluții de $K_4Fe(CN)_6$ printr-o coloană încărcată cu o rășină cationică puternic acidă în forma H^+.

Precipitatul format după filtrare, se spală cu HCl 0,1 m, se usucă la 100°C, apoi se spală cu HCl 1 m, pentru ameliorarea proprietăților de schimb ionic. Produsul rezultat are compoziția $(MoO_2)_2Fe(CN)_6$, cînd raportul Mo/Fe din reacție este 2/1.

Se poate presupune că în structura produsului sînt prezente formele de molibdenil polimerizate și hidrolizate ca: MoO_3H^+, $[MoO_2(MoO_3)_x]^{2+}$ și $[MoO_2H(MoO_3)_x]^+$; $x = 1, 2, 3$.

Acest produs este stabil în soluții acide diluate și are proprietăți de schimb ionic interesante care probabil implică schimbul ionilor de hidrogen în formele hidrolizate.

Au fost calculați coeficienții de distribuție pentru Cs^+, Sr^{2+}, Ce^{3+} și s-a constatat, că valorile acestora sînt în general mult mai mari, decît cele găsite pe alți schimbători de ioni minerali.

S-a reușit să se sintetizeze și tungstanul ferocianic [47] lucrîndu-se în aceleași condiții ca și în cazul molibdatului ferocianic. Acest compus este mai stabil în soluții acide, de concentrație 0,5—2 m și are o capacitate de schimb care variază între 4,5—8 m echiv./g.

În ultimii trei ani au apărut lucrări în care sînt studiate proprietățile de schimb ionic ale ferocianurilor mixte insolubile, care conțin un metal alcalin și un metal greu ca: zinc, cupru, nichel, cobalt, plumb, cadmiu, bismut [48, 49, 50]. Dintre acestea cele mai promițătoare par a fi:

$K_2\,Cu\,[Fe(CN)_6]_2$, $K_4Ni_4\,[Fe\,(CN)_6]_3$ și $K_2Zn_3\,[Fe(CN)_6]_2$.

Au fost de asemenea studiate și ferocianurile acide, în care metalul alcalin este înlocuit cu hidrogenul.

Pe ferocianurile acide schimbul ionic decurge după reacția:

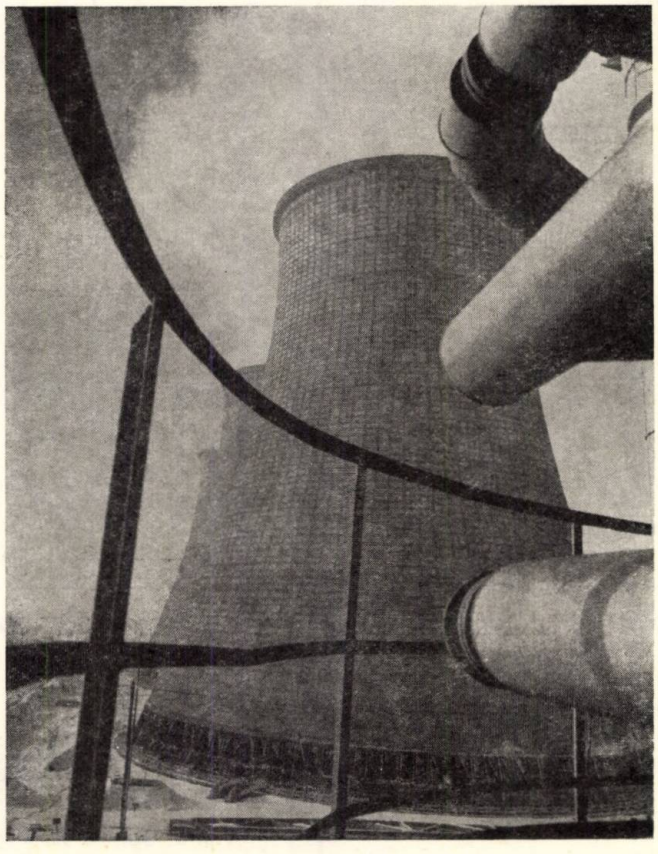
$$H_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + Zn^{2+} = 2Zn_2[Fe(CN)_6] + 2H^+ \quad [51].$$

Ferocianurile metalelor grele se pot oxida parțial la fericianuri, atunci cînd se face eluarea cu soluții de HNO_3 sau NH_4NO_3. Reducerea fericianurii la ferocianură se realizează cu o soluție de sulfit de sodiu.

Bibliografie

1. Bahter, G. P. şi Griffin, R. C. În: J. Amer., Chem. Soc. 34, 1905, p. 204.
2. Gisiger, L. În: Z. Anal. Chem. **115**, 1938, p. 115.
3. Thistlethwaite, W. P. În: Analyst 72, 1947, p. 531.
4. Maier, D. şi Treadwell, W. D. În: Helv. Chim. Acta 35, 1951, p. 155.
5. Buchwald, H. şi Thistlethwaite, W. P. În: J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 1938, p. 341.
6. Van, J. şi Smit, R. În: Nature, **181**, 1958, p. 1 530.
7. Van, J. Smit, R. şi Jacobs, J. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 1958, p. 95.
8. Van, J. Smit, R. şi Jacobs, J. J. În: Nucl. **17**, nr. 9, 1959, p. 116.
9. Van, J. Smit, R. şi Rob, W. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 1959, p. 104.
10. Krtil, J. şi Kourim, V. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 1960, p. 367.
11. Krtil, J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **19**, 1961, p. 298.
12. Krtil, J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 1961, p. 247.
13. Krtil, J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 1962, p. 1 139.
14. Krtil, J. şi Krivy, J. În: J. Inorg. Chem. **25**, 1963, p. 1 191.
15. Caron, H. L. şi Sugihara, T. T. În: Anal. Chem. **34** 1962, p. 1 082.
16. Surgutskii, V. P. şi Serebrenicov, V. V. În: sb. „Voprosi himii" Izd. Tomskovo Un-ta, 1963, t. 157.
17. Alberti, G. şi Grassini, G. În: J. Chromatogr. **4**, 1960, p. 423.
18. Schroder, H. J. În: Radiochem. Acta **1**, 1962, p. 27.
19. Kraus, K. A. ş.a. Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. S.U.A. 1958.
20. Amphlett, C. B. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 1958, p. 220.
21. * * * Ionii Obmen i evo primenenie Izd. A.N. S.S.S.R. M. 1958, p. 17.
22. Kurbatov, M. H. În: J. Chem. Phys. **19**, 1951, p. 258.
23. Vosnesenskii, S. A. Reports of Soviet Scientists to Second International Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, **4**, 1958, p. 189.
24. Levina, C. A. şi Ermolenko, H. F. În: Iz. A.N. S.S.S.R. **1**, 1954, p. 407.
25. Bankman, E. În: Z. Electrochem. **58**, 1954, p. 725.
26. Gapon, E. H. şi Suvaev, G. M. În: Sb. Isledovania v oblasti hromatografii Izd. A.N. S.S.S.R. M. 1952, p. 41.
27. Jabrova, J. M. şi Egorov, E. V. În: Radiohimia 5, 1959, p. 538.
28. Jabrova, J. M. În: Usp. himii, **24**, 1955, p. 598.
29. Buwell, E. J. şi Sttepard, J. W. În: J. Phys. Chem. **63**, 1958, p. 2 044.
30. Kozawa, A. În: J. Electrochem. Soc. **106**, 1959, p. 552.
31. Amphlett, C. B. şi Redman, M. J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. 3, 1958, p. 236.
32. Ahrland, S. şi Grenthe, I. În: Acta. Chem. Seand. **14**, 1960, p. 1 059.
33. Mertz, N. Z. Electrochem. **62**, nr. 2, 1959, p. 288.
34. Amphlett, C. B. şi Kennedy, J. În J. Chem. Ind. 3, 1958, p. 1 200.
35. Prasad, R. şi Dey, A. În: J. Phys. Chem. **65**, 1962, p. 1 272.
36. Jabrova, G. M. şi Egorov, E. V. În: Usp. Himii **30**, 1961, p. 6.
37. Davies, R. şi Kennedy, J. În: Nature **203**, 1964, p. 1 110.
38. Wirquin, H. şi Yaron, A. În: J. Appl. Chem. **15**, nr. 10, 1965, p. 445.
39. Nikolskii, B. P. În: J. Neorg. Himii **3**, 1958, p. 59.
40. * * * Isledovanie b oblasti ionoobmenii cromatografii M. Izd. A. N. S.S.S.R., 1957, p. 38.
41. Lakomkin, I. G. şi Alekseevskaia, H. V. În: J. Neorg. Himii, 7, 1963, p. 1 781.
42. Lakomkin, J. G. şi Alekseevskaia. H. V. În: Iz. A.N. S.S.S.R. neorg. materiali, **8**, 1965, p. 725.
43. Thilo, E. şi Ratty, K. H. În: J. Prakt. Chem. **4**, 1954, p. 14.
44. Thilo, E. şi Sonntag, S. În: Z. Anorg. Allgem. Chem. **283**, 1965, p. 365.
45. Hugs, D. şi Baetslé, L. M. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **26** nr. 7, 1964, p. 1 322.
46. Baetslé. L. H. şi Beyck, I. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, nr. 3, 1965, p. 683.
47. Hugs, D. şi Baetslé, L. H. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, nr. 11, 1965, p. 2 459.
48. Kourim, V. şi Rais, J. În: J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, nr. 6, 1964, p. 1 111.
49. Krtil, J. În: J. Chromatogr. **20**, nr. 2, 1965, p. 384.
50. Krtil, J. În: J. Chromatogr. **21**, nr. 1, 1966, p. 85.
51. Tahanev, I. V. şi Korolkov, A. P. În: Iz. A.N. S.S.S.R. **I**, nr. 1, 1965.

Laboratorul de tehnologie chimică generală
Institutul politehnic „Gh Gheorghiu-Dej" — Bucureşti



Combinatul îngrăşăminte azotoase Tg. Mureş: Turnul de răcire tiraj forţat.

A. Aloman*, S. S. Gorelik şi V. M. Maloveţkaia**

OBŢINEREA TELURURILOR SEMICONDUCTOARE DE LANTAN ŞI CERIU, La_2Te_3 şi Ce_2Te_3

În ultimul timp au căpătat o importanţă deosebită lucrările de cercetare în scopul obţinerii de noi materiale semiconductoare. Se studiază intens compuşii elementelor de tranziţie, în care prezenţa nivelurilor electronice interioare neocupate influenţează sensibil asupra proprietăţilor compuşilor. Nu există încă o teorie care să explice complet aceste proprietăţi poate şi din cauză că materialul experimental adunat este insuficient.

Prima sarcină în cercetarea de noi compuşi semiconductori este alegerea metodei potrivite de sinteză şi omogenizare.

Cercetările din ultimii ani au arătat că printre calcogenurile lantanidelor există compuşi semiconductori [1]. Dintre calcogenurile lantanidelor cele mai importante sînt compuşii de tipul Ln_2X_3 (Ln = = lantanid ; X = S, Se, Te), care au temperatură de topire ridicată (> 1500°C), tensiune de vapori în vid mică şi proprietăţi semiconductoare.

Lucrarea de faţă este consacrată studiului obţinerii compuşilor La_2Te_3 şi Ce_2Te_3 sub formă de probe policristaline presate şi sinterizate şi măsurarea proprietăţilor lor termoelectrice.

Metoda de sinteză

Pentru sinteza compuşilor din elemente s-au folosit La, Ce şi Te cu următoarea compoziţie:

La (% gr.)

La	Ce	Pr	Nd	Fe	Cd	Pb
99,28	0,30	0,30	0,10	2.10^{-2}	3.10^{-4}	6.10^{-4}

Ce (% gr.)

Ce	La	Pr	Nd	Fe
99,60	0,09	0,20	0,10	0,01

Te (% gr.)

Te	Se	S	Na	Cu	Pb	Al	Fe	Si
99,93	0,01	0,05	0,01	2.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}	1.10^{-3}

Sinteza s-a executat în fiole de cuarţ vidate (10^{-5} mm Hg), care înainte de folosire au fost spălate bine cu acizi şi cu apă distilată la fierbere, şi apoi uscate într-un cuptor de uscare. S-au folosit cîteva tipuri de fiole (fig. 1).

Lantanidele au fost păstrate într-un exicator vidat. În scopul evitării oxidării, toate operaţiile cu lantan şi ceriu s-au efectuat într-o boxă umplută cu argon pur. În figura 2 se prezintă schema instalaţiei de lucru cu lantanide. Pentru purificarea argonului s-au folosit silicagel (purificarea de vapori de apă) şi şpan de titan încălzit la 1 000°C (purificarea de oxigen).

Pulberea de lantanid pregătită în boxă s-a amestecat minuţios cu cantitatea necesară de telur şi s-a introdus în fiola de cuarţ care se videază.

S-a încercat sinteza cu ajutorul reacţiei dintre componenţii solizi în contact (în fiole „*b*“ şi „*d*“) şi dintre componenţii în fază solidă şi gazoasă (în fiole „*a*“ şi „*c*“).

Încălzirea s-a făcut într-un cuptor electric cu rezistenţă prevăzut cu vibrator (fig. 3). Aplicarea vibraţiilor (100 Hz) în timpul încălzirii a dus la scurtarea duratei procesului de sinteză.

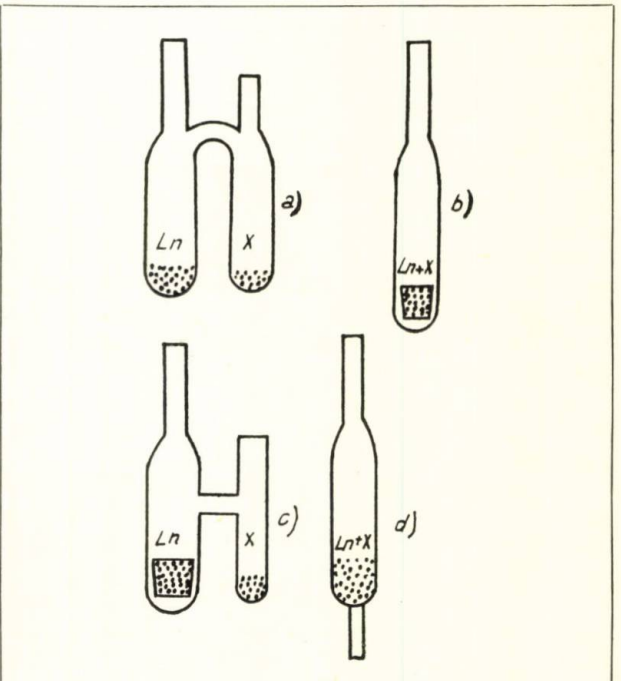


Fig. 1. Fiolele de cuarţ folosite pentru sinteză.

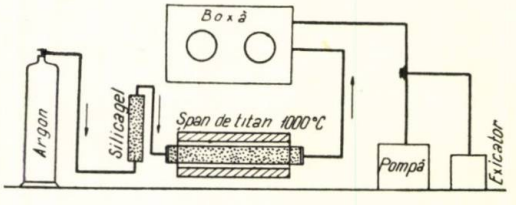


Fig. 2. Schema instalaţiei de lucru cu lantanide.

* Institutul politehnic, Bucureşti
** Institutul oţelului şi aliajelor, Moscova

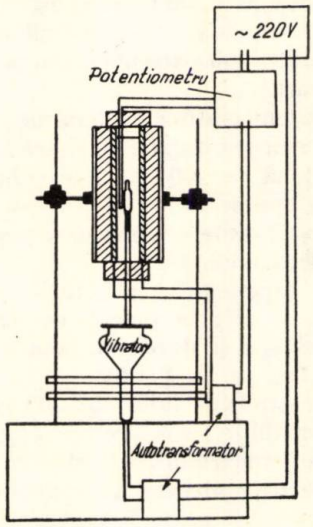


Fig. 3. Schema instalației de sinteză.

Încălzirea s-a efectuat cu o viteză de 5—7°C/min. Mărirea vitezei de încălzire pînă la 15—20°C/min a dus la explozii în jurul temperaturii de 400°C. Exploziile au avut loc mai ales în fiolele de tipul „*d*". Căldura degajată de reacția puternic exotermă dintre lantanid și telur poate local să ridice temperatura pînă la începerea interacțiunii lantanidului cu cuarțul sau chiar să producă topirea cuarțului. În experiențele efectuate interacțiunea elementului lantanid cu cuarțul a fost observată numai la temperaturi de peste 900°C.

În fiolele de tip „*a*" exploziile au fost mai rare. În ele reacția dintre lantanid și vaporii de telur are loc mai puțin intens. Pentru a asigura interacțiunea elementului lantanid cu telurul la temperaturi mai scăzute, de exemplu la 700°C, sînt necesare menținerii de foarte lungă durată. În timpul încălzirii ulterioare pînă la 1 000—1 100°C (temperatură necesară pentru obținerea compusului Ln_2Te_3 monofazic) nu s-au mai observat explozii.

Folosirea fiolelor de cuarț cu creuzete de corund (tipul „*b*" și „*c*") a permis să se evite interacțiunea lantanid-cuarț.

Cu ajutorul analizei termodiferențiale s-a stabilit [2] că la încălzirea amestecului La + Te (viteza de încălzire $\leqslant$ 10°C min) interacțiunea componenților începe la 360—380°C.

La temperaturi scăzute se formează de obicei politelururi, care la temperaturi mai ridicate disociază. Pentru telurile de lantan există următorul lanț de reacții $LaTe_3 \xrightarrow{450°C} LaTe_2 \xrightarrow{935°C} La_2Te_3$.

În urma unor numeroase experiențe, autorii au stabilit următorul regim de sinteză în fiole de cuarț cu creuzet de corund: încălzire pînă la 500°C cu viteza de 7°C/min; menținerea la 500°C 4 ore; încălzire de la 500°C pînă la 950°C cu viteza de 7—10°C/min; menținerea la 950°C 5 ore; încălzire de la 950°C pînă la 1 100°C cu viteza de 10—20°C/min; menținere la 1 100°C, 50 ore.

Ridicarea temperaturii în tot timpul încălzirii trebuie să se facă lent, deoarece, în primul rînd, la viteze mari de încălzire și efect exotermic mare al reacției se pot provoca explozii și, în al doilea rînd, la viteze mari de încălzire are loc o aglomerare prematură a elementului lantanid și a telurului.

După o singură încălzire analiza de fază cu raze *X* a arătat că se obțin probe neomogene. Pentru omogenizare, produsul reacției s-a supus unei recoaceri în fiole de cuarț vidate (10^{-5}mm Hg) la temperatura de 1 100°C, timp de 10 zile. După recoacerea de omogenizare, analiza chimică și analiza cu raze *X* au arătat că se obține compusul Ln_2Te_3 de compoziție stoechiometrică.

Stabilitatea termică

Tensiunea de vapori și disocierea termică a compușilor Ln_2Te_3 nu s-au studiat pînă în prezent și nu se poate spune cum se comportă la încălzirea în vid pînă la temperaturi ridicate.

În aer, compușii Ln_2Te_3 se oxidează cu formarea oxitelururilor Ln_2O_2Te. B e n a c e r r a f [3] studiind compușii Ln_2Se_3 a observat că prin încălzirea în vid la 1 700°C are loc îndepărtarea seleniului și obținerea unui compus apropiat de compoziția Ln_3Se_4.

Este posibil ca o asemenea descompunere să aibă loc și în cazul telururilor Ln_2Te_3.

În experiențele de sinteză și de omogenizare a compușilor La_2Te_3 și Ce_2Te_3 efectuate de autori temperatura maximă a fost de 1 100°C.

S-a pus problema unei verificări precise a faptului dacă în timpul încălzirii în vid pînă la această temperatură are sau nu loc descompunerea compușilor cu eliberarea telurului după una din reacțiile:

$$LaTe_{1,5}\ (Ln_2Te_3) \rightarrow LnTe_{1,5-x} + xTe_2$$

unde $0 \leqslant x \leqslant 1/6$

$$Ln_2Te_3 \rightarrow Ln_3Te_4 + Te_2$$
$$Ln_2Te_3 \rightarrow LnTe + Te_2$$

Experiențele s-au efectuat la masspectrometrul MI-1305, care permite determinarea compoziției izotopice a gazelor și vaporilor de substanțe lichide sau solide. Sensibilitatea masspectrometrului este $\geqslant$ 0,001%; presiunea de lucru în camera analizorului: $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg; presiunea de lucru în camera sursei de ioni: $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg; eroarea indicatorului masei ionilor pentru intervalul 2-408 unități de masă (la tensiunea acceleratoare de 2 kV) $\pm$ 1 unitate de masă.

Studierea masspectrometrică a compoziției fazei de vapori deasupra compușilor La_2Te_3 și Ce_2Te_3, în intervalul de temperatură 20—1 100°C, a arătat că în faza de vapori nu sînt prezente molecule de Te_2, LaTe sau CeTe care s-ar fi putut forma în urma reacțiilor indicate. În consecință, compușii La_2Te_3 și Ce_2Te_3 sînt stabili din punct de vedere termic pînă la 1 100°C.

Proprietățile termoelectrice

Pentru măsurarea proprietăților termoelectrice s-au confecționat probe presate și sinterizate cu dimensiunile de 5 × 5 × 20 mm. Deoarece în literatură lipsesc date cu privire la tehnologia obținerii unor astfel de probe de compuși Ln_2Te_3, au fost necesare încercări pentru determinarea următorilor parametri optimi: mărimea particulei, presiune și condiții de sinterizare.

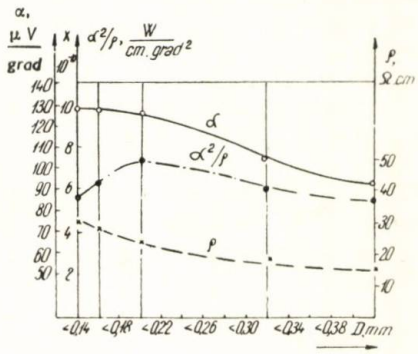


Fig. 4. Variaţia α, ρ şi α^2/ρ în funcţie de diametrul particulei

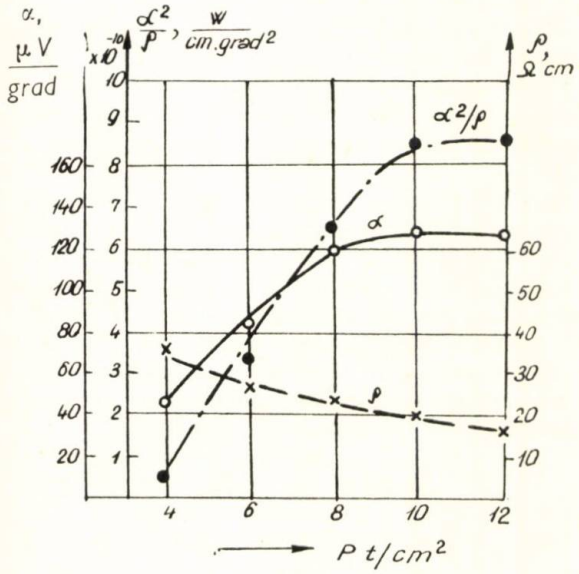


Fig. 5. Variaţia α, ρ şi α^2/ρ în funcţie de presiune.

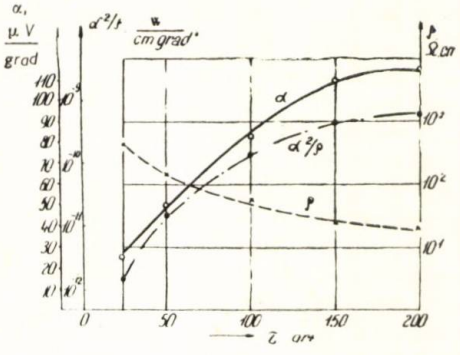


Fig. 6. α, ρ şi α^2/ρ în funcţie de durata sinterizării.

Pulberea de compus obţinută după sinteză şi omogenizare s-a mojarat şi s-a trecut prin site de 0,4; 0,315, 0,2, 0,16, 0,14 mm. După aceasta s-a presat într-o matriţă demontabilă special construită, folosindu-se presiuni de 4, 6, 8, 10, 12 t/cm^2. (Folosirea unor presiuni mai mari de 12 t/cm^2 a provocat fisurarea probelor). Probele presate s-au introdus în fiole de cuarţ vidate (10^{-5} mm Hg). Sinterizarea s-a efectuat la 700, 900, 1 100 şi 1 300°C. Cu creşterea temperaturii calitatea probelor s-a îmbunătăţit, însă după menţinerea la 1 300°C compuşii s-au oxidat şi unele fiole au explodat. Este posibil ca aceasta să se fi datorat difuziunii oxigenului din aer prin pereţii fiolelor de cuarţ.

S-a folosit temperatura maximă de sinterizare de 1 100°C. Prin mărirea duratei de sinterizare la această temperatură pînă la 200 ore s-au obţinut probele cu proprietăţi optime.

Pe probele pregătite s-au măsurat rezistivitatea ρ şi forţa termoelectromotoare α.

În urma experienţelor efectuate s-au obţinut variaţiile α, ρ şi α^2/ρ în funcţie de mărimea particulei, de presiunea şi de durata sinterizării (pentru compusul Ce_2Te_3, fig. 4, 5 şi 6).

Rezultatele studierii influenţei mărimii particulei asupra proprietăţilor termoelectrice (fig. 4) arată că cu micşorarea diametrului particulei are loc creşterea forţei termoelectromotoare şi a rezistivităţii. Creşterea ρ prin micşorarea D poate fi explicată prin mărirea suprafeţei totale a particulelor. Creşterea α prin micşorarea D se explică prin creşterea intensităţii interacţiunii dintre particule în timpul sinterizării, şi prin urmare creşte omogenitatea materialului (cu cît materialul este mai omogen cu atît mai mare va fi α, întrucît microneomogenităţile chimice pot provoca compensarea parţială a forţei termoelectromotoare). Se poate considera că cu micşorarea diametrului particulei conductibilitatea termică, precum, şi cea electrică se vor micşora.

O dată cu mărirea presiunii creşte forţa termoelectromotoare şi se micşorează rezistivitatea (fig. 5). Coeficientul de putere α^2/ρ creşte cu mărirea presiunii şi se poate considera că şi figura de merit $Z = \frac{\alpha^2}{\rho\varkappa}$ va creşte, deoarece mărirea compactităţii şi omogenităţii probelor cu creşterea presiunii influenţează într-un grad mai mare asupra creşterii coeficientului α^2/ρ decît asupra măririi conductibilităţii termice $\varkappa$.

După cum reiese din figura 6 cu mărirea duratei de sinterizare creşte α şi α^2/ρ şi se micşorează ρ din cauza creşterii omogenităţii şi reducerii limitelor dintre particule.

Concluzii

În lucrarea de faţă s-a elaborat detaliat metoda de sinteză din elemente a compuşilor semiconductori Ln_2Te_3 şi s-au stabilit regimurile de sinteză şi de omogenizare. Cu ajutorul analizei masspectrometrice s-a constatat că pînă la 1 100°C compuşii La_2Te_3 şi Ce_2Te_3 sînt stabili din punct de vedere termic. S-au determinat următorii parametri tehnologici optimi pentru obţinerea probelor presate şi sinterizate: diametrul particulei: 0,16—0,20 mm, presiunea: 12 t/cm^2; temperatura sinterizării: 1 100°C şi durata sinterizării: 200 ore.

Bibliografie

1. Miller, J. F., Reid, F. J. şi Himes, R. C. În: J. Electrochem. Soc., **106**, nr. 12, 1959, p. 1 043.
2. Eliseev, A. A., Iarembaş, E. I. şi Vighileva, E. S. În: J. Neorg. Himii, **9**, nr. 4, 1964, p. 876.
3. Benacerraf, A. şi Guittard, M. În: C.R., **248**, nr. 13, 1958, p. 2 012.

W. Kraft

UNELE ASPECTE PRIVIND OPTIMIZAREA FOLOSIRII CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE

În etapa actuală, dezvoltarea industriei chimice în ansamblul economiei naționale impune realizarea sistematică a unor importante sarcini privind: sporirea volumului fizic și, totodată, valoric al producției (fundamentată de creșterea continuă a productivității muncii), îmbunătățirea calității produselor, reducerea prețului de cost, precum și rentabilizarea fabricației fiecărui produs etc. Atingerea treptată a acestor însemnate obiective ale activității economico-productive desfășurate în cadrul fiecărei întreprinderi-unitate de bază a ramurii industriei se axează pe îmbunătățirea permanentă a utilizării tuturor resurselor întreprinderii, în general, și a capacității de producție a aparatelor și instalațiilor, în special.

Sporirea continuă a eficienței economice a folosirii utilajului în întreprinderi (de altfel și a materiilor prime și materialelor de bază, a combustibilului ș.a.) se poate obține pe baza introducerii tehnicii noi în procese și instalații de fabricație, pe calea organizării superioare a desfășurării procesului de producție, precum și de muncă; în această direcție, în fundamentarea studiilor care se elaborează periodic în întreprinderi, metodele matematice și mijloacele de calcul moderne se dovedesc — în ultimul timp — un auxiliar prețios al cercetărilor efectuate în vederea formulării și determinării, exacte și rapide, a celor mai avantajoase căi și condiții care să permită atingerea obiectivelor precizate.

În cadrul fiecărei secții productive, precum și al întregii întreprinderi chimice, studiile care se elaborează în această direcție, pot privi:

— fie activitatea parțială, independentă, a utilajului fiecărei instalații, atît în cadrul diferitelor faze (sau operații) tehnologice, cît și al procesului sau instalației de fabricație în totalitatea sa;

— fie activitatea globală, intercondiționată, a utilajelor tehnologice, în cadrul secțiilor sau al întreprinderii în ansamblu.

În aceste cazuri și, cum se poate observa, la aceste niveluri diferențiate ale activității desfășurate în întreprinderi, amploarea studiului elaborat, obiectul determinărilor și criteriul de optimizare a calculelor etc. capătă aspecte specifice; ele reclamă rezolvarea anumitor probleme (folosind — bineînțeles — metode și mijloace proprii de lucru) al căror conținut se va urmări în continuare, de-a lungul unor etape distincte de analiză.

Într-o primă etapă, studiul privind optimizarea independentă a fiecărui proces tehnologic și instalație chimică în parte poate privi parțial sau integral laturile (și totodată condițiile) activității tehnice și economice desfășurate la acest nivel, în aceste verigi ale procesului producției; acest studiu poate și trebuie să vizeze condițiile specifice, directe, ale obținerii fiecărui produs, în diferite faze tehnologice ale fabricației și în primul rînd, parametrii tehnologici ai procesului și instalației respective. În acest sens, în cadrul studiului, determinările se axează asupra unui criteriu principal (și uneori unic) de optimizare, cum ar fi: utilizarea maximă intensivă, calitatea superioară a produsului etc.; prin finalitatea lui și pe baza rezultatelor obținute în determinări, studiul elaborat permite să se reliefeze valoarea parametrilor tehnologici optimi ai fabricației care trebuie atinși și menținuți, în decursul unei perioade de activitate, de-a lungul căreia se urmărește să se obțină, corespunzător, eficiența maximă în folosirea utilajului.

Caracterul acestui studiu de optimizare apare mai mult sau mai puțin dinamic, în funcție de natura procesului tehnologic și de aspectele exploatării instalației de fabricație (astfel, de exemplu, valoarea parametrilor urmăriți și precizați poate să fie modificată cu frecvența mai mare sau mai mică, într-un anumit interval de timp ș.a.). Ținînd seamă de complexitatea procesului și a utilajului de fabricație și de caracterul dinamic al optimizării parametrilor, în cadrul studiului abordat se pot folosi metode de determinare mai simple sau mai complicate (precum și mijloace adecvate de calcul); în acest sens diferitele aspecte ale studiului se pot reliefa și exemplifica prin cele ce urmează:

a. În procesele și instalațiile chimice în care numărul parametrilor tehnologici nu este prea mare, iar valoarea lor — calculată și optimizată — se urmărește să fie atinsă și permanentizată într-un interval mai larg de timp, se poate elabora un studiu bazat pe folosirea unor metode simple de corelare (de exemplu, grafice). Acest studiu are drept scop să reliefeze legătura dintre mărimea diferiților factori tehnico-organizatorici ai procesului, precum și nivelul indicatorilor atinși în activitatea desfășurată; în acest fel există posibilitatea să se precizeze gradul de influență a anumitor factori (cauze determinante ale unui proces) asupra indicatorilor atinși (rezultate obținute în activitatea economică), precum și mecanismul intim al acestor relații cauză-efect.

În astfel de condiții se pornește de la analiza temeinică a indicațiilor furnizate de sistemul informațional (mai ales a datelor evidenței economice, tehnico-operative și contabile) asupra activității desfă-

şurate, iar pe baza acestor elemente se reliefează şi se diferenţiază următoarele aspecte [6]:

— unele privind influenţa nemijlocită a modificării parametrilor tehnologici (deci a condiţiilor intime ale fabricaţiei) asupra nivelului principalilor indicatori direcţi ai procesului (utilizarea intensivă, calitatea produsului ş.a.);

— altele privind influenţa modificării aceloraşi parametri asupra nivelului costurilor de producţie, ca indicatori indirecţi — dar sintetici — ai oricărui proces.

Completarea şi conjugarea acestor laturi ale studiului (cum se poate observa în exemplul următor) asigură unitatea lor metodologică şi permite totodată o apreciere generală, complexă asupra tuturor condiţiilor de exploatare a utilajului, fie în fază parţială, fie în procesul integral respectiv.

Astfel, de exemplu: granularea azotatului de amoniu intervine ca proces tehnologic obligatoriu în fabricaţia produsului; ea se desfăşoară în turnuri în care topitura concentrată de azotat este împrăştiată printr-un granulator unde, sub efectul forţei centrifuge şi al gravitaţiei, granulele care rezultă iau formă mai mult sau mai puţin sferică şi au o anumită rezistenţă mecanică. De-a lungul întregului proces al fabricaţiei, această fază tehnologică, precum şi utilajul folosit apar determinante, întrucît influenţează în mod direct calitatea produsului finit (reduce higroscopicitatea, tendinţa de aglomerare etc.) şi, prin aceasta, nivelul întregii fabricaţii.

Calitatea superioară a îngrăşămîntului obţinut şi, implicit, a fabricaţiei desfăşurate se poate evidenţia şi urmări (în afara caracteristicilor cunoscute şi conform aspectelor care vor fi discutate şi subliniate în continuare) pe baza rezistenţei mecanice a granulelor; asupra acestui indicator pot influenţa diferiţi parametri ai procesului (desfăşurat în cadrul acestei faze şi utilaj determinant), cei mai importanţi fiind concentraţia topiturii, debitul de topitură, debitul de aer de răcire.

În cadrul studiului desfăşurat, urmărind, selecţionînd şi prelucrînd datele evidenţei, precum şi rezultatele unor determinări experimentale [6], se poate reliefa gradul (%) de obţinere a granulelor de calitate corespunzătoare (cu diametrul de 1—2,5 mm), în funcţie de modificarea parametrilor precizaţi; Dacă se înscriu aceste date într-o diagramă de corelaţie (fig. 1), avînd pe ordonată, în stînga, % de

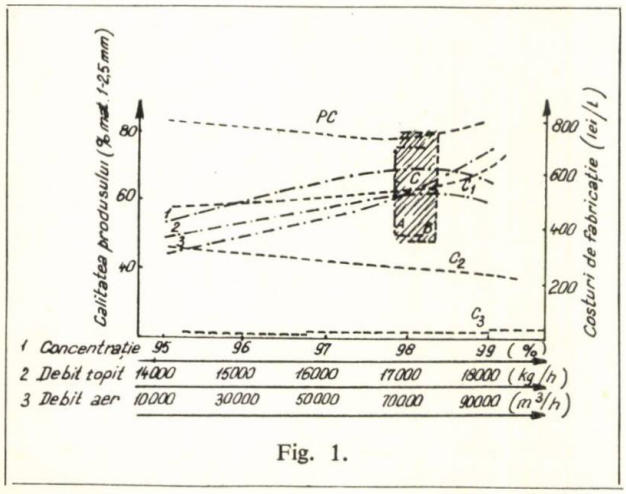


Fig. 1.

granule obţinute, iar pe abscisă valoarea parametrilor, încadrată în anumite limite studiate, se poate delimita grafic un domeniu larg (*A*) al valorilor parametrilor menţionaţi, în condiţiile în care se pot obţine — corespunzător — un % ridicat de granule cu rezistenţă convenabilă şi, implicit, o calitate superioară a produsului. Astfel, în acest domeniu (*A*) se precizează limita inferioară a valorii parametrilor (şi deci nivelul lor minimal), ţinînd seama de cerinţele tehnologiei fabricaţiei produsului (impuse — de altfel — de acelea ale utilizării lui).

În continuare după cum se poate observa din datele înscrise în diagramă, studiul elaborat ia în consideraţie modificarea nivelului costurilor de fabricaţie, în funcţie de modificarea valorii parametrilor urmăriţi; în acest sens, rezultă următoarele:

— o dată cu mărirea concentraţiei, nivelul costurilor directe de fabricaţie creşte continuu (linear), ca urmare a măririi consumului de semifabricate, materii prime, abur necesar evaporării soluţiilor, energie electrică etc.; după atingerea concentraţiei de 98,5% aceste cheltuieli devin însă mult mai mari, neeconomice (curba C_1);

— o dată cu creşterea debitului topiturii, nivelul unor costuri directe (ocazionate de consumul de semifabricate, utilităţi etc.) şi al unora indirecte (ocazionate de întreţinere, de cheltuielile comune ş.a.) se reduce sensibil pe unitatea de produs (curba C_2);

— o dată cu creşterea debitului de aer (în mod treptat, prin introducerea în funcţiune a 1 sau 2 ventilatoare) se modifică nivelul unor costuri indirecte (ocazionate de energia electrică, amortizare etc. curba C_3).

Urmărind în sinteză aspectele modificării preţului de cost pe unitatea de produs (curba *PC* rezultată), în funcţie de modificarea parametrilor studiaţi, determinarea condiţiilor exploatării utilajului apare mai complexă, deoarece ia în consideraţie indicatorul preţului de cost al producţiei drept criteriu determinant final, de optimizare; pe baza lui se poate reliefa grafic domeniul *B*, cuprinzînd limita superioară a valorii parametrilor (nivelul lor maximal) care ţine seama de cerinţele economiei producţiei.

Astfel, pentru valoarea parametrilor tehnologici, în spaţiul grafic delimitat în aceste condiţii rezultă:

— un domeniu *A* optim, corespunzător cerinţelor tehnologiei fabricaţiei (şi utilizării) produsului;

— un domeniu *B* optim, corespunzător cerinţelor economice (costurilor de producţie);

— un domeniu *C* reieşit din suprapunerea (pe o anumită porţiune) celor două domenii; acesta mărgineşte şi reliefează (în limite strînse) valoarea parametrilor tehnologici optimi, pentru procesul de granulare studiat, ceea ce presupune necesară atingerea şi menţinerea următoarelor valori:

— concentraţia topiturii între 97,8 şi 98,4%;

— debitul de topitură între 16 800 şi 17 300 kg/h;

— debitul de aer de răcire, 70 000 m³/h.

În legătură cu aspectele acestei analize, trebuie precizat că, în sistemul de fabricaţie de serie a produselor aplicat în întreprinderile de produse farmaceutice, de coloranţi, de produse din materiale plastice ş.a., astfel de metode simple se pot utiliza în vederea determinării cantităţii optime de produse care trebuie

fabricată în fiecare lot, în decursul unei perioade, de-a lungul căreia se urmăreşte să se atingă, corespunzător, nivelul cel mai redus al cheltuielilor de producţie. Lotul optim de produse care trebuie fabricat se poate aprecia studiind modificarea preţului de cost [$y = f_{(x)}$, x fiind cantitatea de produse din fiecare lot]; acest studiu se bazează pe urmărirea şi determinarea riguroasă a nivelului următoarelor cheltuieli componente ale preţului de cost:

— cheltuieli independente de volumul fizic al producţiei fabricate [C_{IND}, şi anume cheltuieli cu materiile prime şi materialele de bază (c_{md}) şi cu salariile directe (c_{sd})], ca o cotă-parte a cheltuielilor, care rămîne aceeaşi, indiferent de modificarea volumului producţiei:

$$y_1 = C_{IND} = cmd + csd;$$

— cheltuieli dependente de volumul fizic al producţiei (care includ mai ales cheltuieli indirecte generale ale secţiei cît şi ale întreprinderii, precum şi cheltuieli cu lansarea în fabricaţie); pe unitatea de produs, studiul modificării nivelului acestor cheltuieli ţine seamă de faptul că, o dată cu creşterea volumului producţiei, cota-parte a cheltuielilor dependente (C_D) se reduce:

$$y_2 = C_D/x;$$

— cheltuieli ocazionate de imobilizarea mijloacelor circulante (C_{MC}) folosite de întreprindere în legătură cu producţia studiată; studiul cotei-părţi a acestor cheltuieli ţine seama de relaţia:

$$y_3 = \frac{C_{IND} \cdot x + C_{MC} \cdot x + C_D}{Q} \cdot \varphi \cdot \pi,$$

în care:

Q este volumul fizic anual al producţiei programate;

φ — coeficient, care ţine seama de producţie neterminată;

π — coeficient, care ţine seama de pierderile datorite imobilizării mijloacelor circulante folosite.

În cadrul studiului de optimizare, se consideră nivelul preţului de cost pe unitatea de produs drept criteriu determinant în aprecierea mărimii lotului de fabricaţie (L). Înscriind grafic (fig. 2) nivelul cheltuielilor componente precizate (C înscrise în ordonată) şi studiind modificarea preţului de cost integral rezultat (P) în funcţie de creşterea mărimii lotului de produse (L înscris în abscisă), se observă că cel mai redus nivel al preţului de cost în fabricaţia produsului se atinge în condiţiile în care se fabrică o anumită cantitate din fiecare lot (L_{opt}, cuprins eventual în anumit interval). Studiul modificării preţului de cost al producţiei se poate face folosind şi metode de analiză matematică în exprimarea tuturor acestor aspecte şi condiţii, şi anume:

$$y = y_1 + y_2 + y_3 = C_{IND} + \frac{C_D}{x} +$$

$$+ x \cdot \frac{(C_{IND} + C_{MC}) \cdot \varphi \cdot \pi}{Q} + \frac{C_D \cdot \varphi \cdot \pi}{Q}.$$

Notînd cu:

$$\alpha = C_{IND} + \frac{C_D \cdot \varphi \cdot \pi}{Q} \text{ şi cu}$$

$$\beta = \frac{(C_{IND} + C_{MC}) \cdot \varphi \cdot \pi}{Q},$$

se poate scrie:

$$y = \alpha + \frac{C_D}{x} + \beta x = \frac{\beta x^2 + \alpha x + C_D}{x}.$$

În această ultimă expresie, studiul variaţiei preţului de cost are loc ca orice funcţie de gradul II; cu ajutorul acestui studiu analitic, în final se poate ajunge la determinarea mărimii lotului căutat, a cărui valoare poate fi stabilită pe baza următoarelor elemente:

$$x_0 = \sqrt{\frac{Q \cdot C_D}{(C_{IND} + C_{MC}) \cdot \varphi \cdot \pi}}.$$

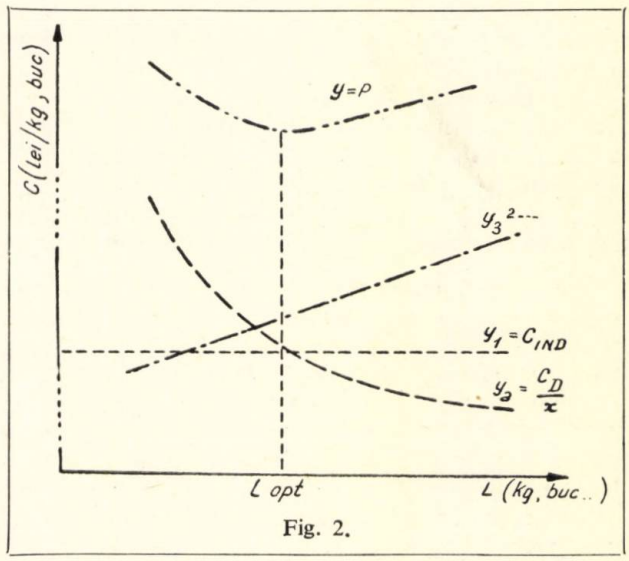


Fig. 2.

b. În cadrul proceselor şi utilajelor chimice, în care numărul parametrilor tehnologici este mare, iar valoarea acestora se modifică în intervale scurte de timp (cu frecvenţă mare), în optimizarea valorii acestor parametri se pot folosi metode complexe de determinare (ceea ce implică, totodată, utilizarea unor mijloace moderne de calcul). În condiţiile elaborării unui astfel de studiu se poate aplica de exemplu metoda corelaţiei, simple sau multiple, pentru a exprima într-o măsură mai amplă şi mai exactă aspectele desfăşurării procesului şi ale funcţionării utilajului, direcţia şi intensitatea influenţei a doi sau mai multor parametri asupra indicatorilor folosirii utilajului, precum şi pentru a reliefa relaţia cauză-efect şi, implicit, legitatea după care se desfăşoară procesul respectiv; cu ajutorul coeficienţilor de regresie (necesari aprecierii gradului de variaţie a diferiţilor parametrii) şi al coeficienţilor de corelaţie (necesari aprecierii gradului de intensitate a corelaţiei) se pot analiza şi reliefa aspectele legăturilor dintre parametrii care condiţionează exploatarea unui utilaj, fundamentînd astfel studiul optimizării fiecărui proces. În cadrul determinărilor trebuie depusă o atenţie deosebită la selecţia şi prelucrarea diferitelor date pentru a permite corelarea corespunzătoare a mărimii parametrilor.

Tabela 1

Nr. crt.	x_1	x_2	y	x_1^2	x_2^2	x_1x_2	x_1y	x_2y	y^2
1	309	560	120	95481	313600	173040	37080	67200	14400
2	310	565	120	96100	319225	175150	37200	67800	14400
3	311	565	123	96721	322624	175715	38253	69493	15129
4	314	568	125	98596	324900	178352	39250	71000	15625
10	319	580	140	101761	436400	185020	44660	81200	19600
Total	3149	5701	1289	991365	3250459	1795767	406150	735826	166601

Astfel, de exemplu, în fabricaţia sodei electrolitice, concentraţia NaOH în leşia obţinută final (y, g/l) este condiţionată direct de:

— concentraţia NaCl în soluţia de alimentare a electrolizorului (x_1, g/l),

— densitatea de curent catodică (x_2, A/cm^2), aceştia constituind principalii parametri tehnologici ai procesului fabricaţiei.

Din indicaţiile evidenţei tehnico-operative, privind funcţionarea instalaţiei de electroliză, să presupunem că s-au obţinut o serie de date care, selecţionate şi prelucrate (în vederea determinărilor care ne interesează), sînt înscrise în tabela 1. Relaţia dintre variabilele urmărite în cadrul stadiului va fi de forma:

$$y_{x_1x_2} = a + bx_1 + cx_2.$$

Prin minimizarea funcţiei:

$$S = \sum (a + bx_1 + cx_2 - y)^2$$

se obţin ecuaţiile:

$$na + b\sum x_1 + c\sum x_2 = \sum y$$
$$a\sum x_1 + b\sum x_1^2 + c\sum x_1x_2 = \sum x_1y$$
$$a\sum x_2 + b\sum x_1x_2 + c\sum x_2^2 = \sum x_2y$$

înlocuind cu datele prelucrate în tabelă se obţine:

$$10a + 3149b + 5701c = 1289;$$
$$3149a + 991365b + 1795667c = 406150;$$
$$5701u + 1795767b + 3250459c = 735826.$$

Prin rezolvarea sistemului rezultă coeficienţii ecuaţiei de regresie $a = -0{,}00001$; $b = 0{,}094$; $c = 0{,}159$, care pot fi introduşi în funcţia liniară iniţială formulată:

$$y = -0{,}00001 + 0{,}094\,x_1 + 0{,}159\,x_2.$$

În continuare, pentru a reliefa importanţa fiecărui parametru se pot stabili coeficienţii corelaţiei parţiale pe baza relaţiei:

$$r_{y,\,x_1x_2} = \sqrt{\frac{\sigma_{yx_2}^2 - \sigma_{yx_1x_2}}{\sigma_{yx_1}}},$$

(σ fiind valoarea abaterii medii pătratice);
pentru a sublinia proporţia în care cei doi parametri influenţează pe y se poate calcula:

$$d_{y,\,x_1\ldots x_n} = r^2_{y,\,x_1\ldots x_n} = \frac{\sigma_y^2 - \sigma_{y,\,x_1\ldots x_n}}{\sigma_y^2}.$$

În final, calculul coeficientului de corelaţie se face pe baza relaţiei:

$$Ry,\ x_1\ldots x_n = \sqrt{1 - \frac{\sum (y - y,\ y\cdots x_n)^2}{\sum (y - \bar{y})^2}} =$$

$$= \sqrt{1 - \frac{276{,}294}{601}} = \ldots = 78\%.$$

ceea ce permite să se aprecieze intensitatea corelaţiei dintre parametri.

Pe baza acestei metode se pot evidenţia, după cum se poate observa, corelaţia diferiţilor parametri tehnologici, influenţa lor asupra unui proces de fabricaţie; în aceste condiţii pentru fiecare parametru tehnologic se pot stabili valori a căror atingere şi menţinere să permită optimizarea şi stabilizarea regimului fabricaţiei produselor [2]. Metoda cere desigur calcule numeroase şi se poate aplica cu succes în cadrul determinărilor experimentale (în procesele de cercetare, în instalaţiile-pilot ş.a.), unde, pe baza rezultatelor obţinute şi prelucrate după metoda menţionată, se poate determina influenţa diferiţilor parametri asupra procesului industrial, se pot stabili condiţiile necesare asigurării unei exploatări optime a instalaţiilor.

Într-o a doua etapă de analiză, în cadrul activităţii economico-productive complexe desfăşurate la nivelul secţiilor sau al întreprinderii, studiul abordat asupra utilizării capacităţii de producţie (ca, de altfel, al tuturor resurselor materiale din dotaţia întreprinderii), trebuie să ţină seama nu numai de aspectele tehnologice specifice exploatării fiecărui utilaj (direct legate de desfăşurarea procesului fabricaţiei fiecărui produs), ci şi de condiţiile generale tehnico-organizatorice ale activităţii desfăşurate în secţie sau în întreprindere în ansamblu (condiţiile aprovizionării tehnico-materiale comune întregii producţii, ale stocării, ale fabricaţiei intercondiţionate, ale livrării diferitelor produse, pentru a nu aminti decît principalele aspecte). Aceste condiţii reflectă şi caracterizează, cum se ştie, gradul de interdependenţă al fabricaţiei diferitelor (şi chiar numeroaselor) produse ale unei secţii şi, mai ales, ale unei întreprinderi, cu alte cuvinte felul în care influenţează obţinerea fiecărui produs, executarea de servicii, de prestaţii etc. asupra fabricaţiei celorlalte produse, asupra activităţii integrale a întreprinderii chimice; ele evidenţiază şi surprind tocmai laturile legăturilor tehnologice şi economice de producţie care

se creează în activitatea complexă a întreprinderilor chimice, cu instalații complicate, cu secții importante.

În această direcție, studiul fundamentat în mod detaliat asupra elementelor, precum și condițiilor intime ale fabricației fiecărui produs a constituit o primă etapă în determinări; după cum s-a arătat, el a avut, tocmai, scopul de a determina condițiile necesare desfășurării fiecărui proces, și implicit ale exploatării fiecărui utilaj, cu maxima eficiență economică. În continuare, studiul activității desfășurate la nivelul secțiilor și al întregii întreprinderi, constituie o etapă nouă a determinărilor, menită să definească și să asigure cadrul general necesar corelării și, mai ales, coordonării activității tehnico-productive în ansamblu; acest studiu permite să se reliefeze și să se caracterizeze condițiile în care se poate obține eficiența economică maximă în cadrul activității integral desfășurate, asigurînd repartiția, precum și utilizarea optimă a tuturor resurselor materiale (și chiar de forță de muncă) din dotația întreprinderii.

Studiul elaborat în aceste condiții apare uneori mai puțin dinamic; el poate defini pe un interval mai larg de timp (lună, ... an) profilul tehnico-productiv al secției sau întreprinderii în ansamblu, concretizînd și sintetizînd toate laturile activității desfășurate. Cu ajutorul acestui studiu se pot fundamenta științific conducerea, organizarea și, mai ales, planificarea activității desfășurate în secții sau întreprindere, în vederea utilizării maxime a capacității de producție a instalațiilor, precum și a obținerii beneficiului (și rentabilității) maxim asupra întregii producții; în cadrul acestor determinări se impune folosirea metodelor moderne de calcul (precum și, bineînțeles, a unor mijloace tehnice corespunzătoare). Unele aspecte ale rezolvării acestor probleme se vor prezenta și exemplifica în cele ce urmează.

a. În condițiile menționate, cadrul general al desfășurării activității unei secții sau întreprinderi se poate concretiza după cum s-a arătat prin profilul productiv, prin volumul fizic al producției care trebuie să se fabrice din diferite produse, în vederea obținerii, în mod corespunzător, a unei eficiențe maxime în folosirea utilajului (și în general a resurselor materiale ale întreprinderii). În elaborarea studiului de optimizare a activității desfășurate la acest nivel, trebuie să se pornească de la cunoașterea temeinică a condițiilor fabricației produselor, ale desfășurării procesului tehnologic etc.

Exemplul 1: În cadrul unei întreprinderi de coloranți, în studiul fabricației coloranților azoici se iau în considerație următoarele: sortimentele de produse; fazele tehnologice ale fabricației, precum și utilajele folosite, durata procesului ș.a.; datele privind condițiile activității desfășurate în acest sens, în cadrul întreprinderii, sînt redate în tabela 2.

Condițiile restrictive ale problemei le constituie capacitățile de producție disponibile în decursul unui an de activitate (pentru care norma tehnică extensivă este: 330 zile·24 h/zi); avînd în vedere durata procesului tehnologic definit pentru fiecare produs (exprimat în h/kg produs) și capacitatea de producție a utilajului în fiecare fază tehnologică (exprimată în ore, utilaj, pentru comparabilitate), cantitățile de produs care se urmăresc să se determine (pentru fiecare produs: x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, sînt necunoscute

Tabela 2

PRODUSE FABRICATE

Negru rezistent	Albastru rezistent *L2R*	Albastru rezistent *5 R*	Albastru rezistent *R*	Galben acid metanilic
Denumirea fazelor tehnologice				
1-diazotare 2-preparare 3-cuplare I 4-alcalinizare 5-diazotare 6-cuplare 7-purificare 8-filtrare	1-diazotare 2-preparare 3-cuplare I 4-diazotare 5-obținere 6-purificare 7-diazotare 8-cuplare II 9-purificare 10-filtrare	1-diazotare 2-cuplare I 3-diazotare 4-filtrare 5-ampastare 6-dizolvare 7-cuplare II 8-filtrare	1-neutralizare 2-diazotare 3-soluție 4-cuplare 5-purificare 6-filtrare	1-preparare 2-diazotare 3-dizolvare 4-cuplare 5-purificare 6-filtrare

Utilajele de bază ale fabricației:	Nr.	Durata procesului tehnologic pentru fiecare din fazele fabricației produselor, (h/kg)				
Vas dizolvare-purificare	2	Negru, Fazele (2), (7) = 0,12	Albastru *L2R*, Fazele (2), (6), (9) = 0,08	Albastru *5R*, Fazele (6) = = 0,08	Albastru *R* Fazele (1), (3), (5) = 0,10	Galben, Fazele (1) (3) (5) = 0,12
Cadă diazotare cuplare	3	Fazele (1), (3), (4), (5), (6) = = 0,15	Fazele (1), (3), (4), (5), (7), (8), = 0,15	Fazele (1), (2), (3), (5), (7) = = 0,15	Fazele (2), (4) = 0,21	Fazele (2), (4) = = 0,18
Filtre-nuce	4	Faza (8) = 0,20	Faza (10) = 0,20	Fazele (4), (8) = = 0,16	Faza (6) =0,16	Faza (6) = 0,16

ale problemei) se înscriu în următoarele relații (A):

— pentru utilajul conducător din secție — căzile de diazotare-cuplare:

$$0{,}15 \cdot x_1 + 0{,}15 \cdot x_2 + 0{,}15 \cdot x_3 + 0{,}21 \cdot x_3 + \\ + 0{,}18 \cdot x_5 \leqslant 3 \cdot 330 \cdot 24$$

— pentru utilajul de bază — vasele de dizolvare-purificare:

$$0{,}12 \cdot x_1 + 0{,}08 \cdot x_2 + 0{,}08 \cdot x_3 + 0{,}10 \cdot x_4 + \\ + 0{,}12 \cdot x_5 \leqslant 2 \cdot 330 \cdot 24 \quad (A)$$

— pentru utilajele finale, filtrele, nuce:

$$0{,}20 \cdot x_1 + 0{,}20 \cdot x_2 + 0{,}16 \cdot x_3 + 0{,}16 \cdot x_4 + \\ + 0{,}16 \cdot x_5 \leqslant 4 \cdot 330 \cdot 24$$

Condițiile de nenegativitate introduse în calcul:

$$x_1 \geqslant 0;\ x_2 \geqslant 0;\ x_3 \geqslant 0;\ x_4 \geqslant 0;\ x_5 \geqslant 0.$$

Pentru a se putea ajunge la folosirea cît mai completă a capacității de producție a utilajului, în optimizarea rezolvării întregii probleme funcția obiectivă se exprimă astfel:

$$F = (0{,}15+0{,}12+0{,}20)\cdot x_1+(0{,}15+0{,}08+0{,}20)\cdot x_2+ \\ +(0{,}15+0{,}08+0{,}16)\cdot x_3+(0{,}21+0{,}10+0{,}16)\cdot x_4+ \\ + (0{,}18 + 0{,}12 + 0{,}16)\cdot x_5 = maxim$$

După cum se cunoaște, pentru rezolvarea unei astfel de probleme de optimizare (prin algoritmul simplex aplicat în rezolvarea problemelor de programare liniară), determinările impun parcurgerea mai multor iterații, succesiv, pînă la obținerea unui program de calcul în care să se reflecte volumul fizic optim de produse (sortimentul optim) care trebuie adoptat în fabricație, în vederea atingerii scopului precizat. Urmărind în acest sens diferitele etape de calcul, rezultatele finale obținute în determinări permit să se reliefeze cantitățile de produs care trebuie fabricate în decursul perioadei studiate, și anume:

x_1 = 84 300 kg negru direct rezistent/an;
x_3 = 53 100 kg albastru acid rezistent $5R$/an;
x_4 = 13 200 kg albastru acid rezistent R/an.

În aceste condiții se poate atinge o folosire maximă a capacității de producție a utilajului, în diferitele faze ale fabricației, și anume în proporție de:

0,47 h/kg 84 300 kg/an + 0,43 h/kg. O kg/an + + 0,46 h/kg. 53 100 kg/an + 0,57 h/kg 13 200 kg/an + + 0,46 h/kg. 0 kg/an = 71 300 ore/utilaj/an

așa cum se poate verifica cu ajutorul funcției obiective.

În continuare, prin studiul de optimizare elaborat, se pot reliefa condițiile în care se poate atinge eficiența maximă nu numai în folosirea utilajului, ci și, eventual, a volumului de materii prime, în cadrul resurselor disponibile de-a lungul perioadei analizate; cunoscînd de exemplu faptul că pentru unele materii prime cuantumul total repartizat întreprinderii este limitat, iar consumurile specifice sînt cele redate în tabela 3; relațiile care reliefează condițiile respective ale problemei în sensul precizat sînt:

$$0{,}1 \cdot x_1 + 0{,}16 \cdot x_2 \leqslant 20000;$$
$$0{,}1 \cdot x_1 + 0{,}12 \cdot x_3 \leqslant 15000.$$

Aceste relații se adaugă sistemului de relații (A) precizat.

Ținînd seama de toate aceste condiții, determinările privind utilizarea cu eficiență maximă a tuturor resurselor materiale ale întreprinderii pot și trebuie să permită atingerea unui nivel cît mai ridicat al producției valorice (sau eventual atingerea unui nivel cît mai redus al cheltuielilor de producție etc.); funcția obiectivă pe baza căreia se urmărește optimizarea întregului calcul se poate astfel exprima, în cazul în care se urmărește obținerea valorii maxime a producției, pe baza prețurilor de vînzare a produselor, și anume:

$$F = 60\cdot x_1 + 60\cdot x_2 + 94\cdot x_3 + 75\cdot x_4 + 50\cdot x_5 = maxim.$$

Ținînd seama de relațiile care exprimă condițiile restrictive ale problemei, condițiile de nenegativitate precizate, precum și funcția obiectiv stabilită în vederea optimizării problemei, rezultatele obținute în final după calculul diferitelor programe se concretizează în sortimentul optim al producției; programul optim calculat impune ca necesară obținerea următoarelor cantități de colorant:

x_1 = 19 800 kg negru direct rezistent/an;
x_2 = 48 500 kg albastru direct rezistent $L2\,R$/an;
x_3 = 73 300 kg albastru rezistent 5 R/an;
x_4 = 4 450 kg albastru acid rezistent R/an;
x_5 = 4 750 kg galben acid metanilic/an.

În aceste condiții, valoarea producției anuale obținute rezultă: 19 800 kg/an · 60 lei/kg + 48 500 kg/an · 60 lei/kg + 73 300 kg/an · 94 lei/kg + 4 450 kg/an · 75 lei/kg + 4 750 kg/an · 50 lei/kg = 11 568 500 lei/an (ceea ce se poate verifica prin funcția obiectivă).

Exemplul 2: În cadrul unui combinat de produse pe bază de azot, consumurile specifice de semifabricat, energie ș.a. (nivel mediu normat în decursul unei perioade de activitate) sînt redate în tabela 4.

Tabela 3

	Consumurile specifice, $\frac{kg}{kg}$			Disponibil, kg/an
	negru rezistent	albastru L2R	albastru 5R	
Materie primă A	0,1	0,16	0	20 000
Materie primă B	0,1	0	0,12	15 000

Tabela 4

CONSUMURI SPECIFICE

Produse finite	Amoniac, t/t	Acid azotic, t/t	Abur, Gcal/t	Apă, m³/t
Azotat amoniu tehnic	0,25	1,58	1,71	91
Azotat de sodiu	—	1,76	3,52	105
Sulfat de amoniu	0,38	—	8,1	100
Azotat amoniu granulat	0,22	1,64	0,42	15

Capacitatea de producție a utilajului din cadrul secțiilor de bază producătoare de semifabricate, precum și al secțiilor și instalațiilor auxiliare energe-

tice, de care poate dispune combinatul în decursul unei perioade (și a căror folosire urmărim să o optimizăm) este redată în tabela 5.

Tabela 5

Secția și instalații	Capacitate de producție calculată	Indicații din balanța de capacități
Amoniac	80 500 t/an	38 200 t pentru HNO_3
Acid azotic	215 600 t/an	disponibil pentru secțiile de produse finite
Energie termică	4 346 000 Gcal/an	disponibil pentru secțiile de produse finite
Apă industrială	13 589 000 m³/an	disponibil pentru secțiile de produse finite

Capacitățile de producție existente în secțiile de bază și în cele auxiliare energetice constituie condițiile restrictive ale problemei de optimizare a volumului fizic al producției finite; în acest sens, pe baza coeficienților consumului specific se pot formula relațiile dintre cantitățile de produs finit, care trebuie calculate (necunoscutele problemei: x_1-azotat amoniu tehnic, x_2-azotat de sodiu, x_3-sulfat de amoniu, x_4-azotat de amoniu granulat etc.), precum și capacitatea disponibilă, și anume:

$$0{,}25 \cdot x_1 + 0 \cdot x_2 + 0{,}38 \cdot x_3 + 0{,}22 \cdot x_4 + \ldots \leqslant \leqslant (80\,500 - 38\,200) \text{ t/an};$$

$$1{,}58 \cdot x_1 + 1{,}72 \cdot x_2 + 0 \cdot x_3 + 1{,}64 \cdot x_4 + \ldots \leqslant \leqslant 215\,600 \text{ t/an};$$

$$1{,}71 \cdot x_1 + 3{,}52 \cdot x_2 + 8{,}1 \cdot x_3 + 0{,}42 \cdot x_4 + \ldots \leqslant \leqslant 4\,346\,000 \text{ Gcal/an};$$

$$91 \cdot x_1 + 105 \cdot x_2 + 103 \cdot x_3 + 15 \cdot x_4 + \ldots \leqslant \leqslant 13\,589\,000 \text{ m}^3\text{/an}.$$

Condițiile de nenegativitate în rezolvare sînt: $x_i \geqslant 0$.

Calculul necesar optimizării volumului fizic al producției finite, privind întreaga activitate a combinatului chimic, se poate axa pe un anumit criteriu de optimizare, și anume:

— se poate urmări de exemplu determinarea volumului fizic al producției secțiilor de produse finite în așa fel încît să se asigure fie obținerea unei valori maxime ale producției-marfă, fie cel mai ridicat volumul al beneficiilor (asigurînd totodată o rentabilitate ridicată a întregii producții, precum și nivelul maxim al acumulărilor realizate de întreprindere). În aceste cazuri funcția obiectiv formulată va fi: $F' = 2\,200 \cdot x_1 + 5\,000 \cdot x_2 + 3\,400 \cdot x_2 + 1\,100 \cdot x_4 + \ldots = maxim$ (coeficienții incluși reprezentînd prețul de vînzare al fiecărui produs),

sau:

$$F'' = 240 \cdot x_1 + 1\,820 \cdot x_2 + 460 \cdot x_3 + + 190 \cdot x_4 + \ldots \quad \ldots = maxim$$

(coeficienții incluși reprezentînd beneficiul obținut pe unitatea de produs) etc.;

— se poate urmări de exemplu determinarea volumului fizic al producției secțiilor care fabrică produsele finite, în așa fel încît să se asigure, corespunzător, atingerea nivelului cel mai redus al cheltuielilor de producție; în acest caz, funcția obiectiv se exprimă astfel:

$$F''' = 1\,960 \cdot x_1\ 3\,180 \cdot x_2 + 2\,940 \cdot x_3 + + 910 \cdot x_4 + \ldots \quad \ldots = minim$$

(coeficienții incluși reprezentînd prețul de cost calculat pe unitatea de produs).

Așa cum se poate observa din sublinierile făcute în exemplele date, optimizarea volumului fizic al producției finite la nivelul întreprinderii (sau eventual al producției semifabricate la nivelul secției), cu ajutorul programării liniare, permite să se stabilească condițiile tehnico-economice în care trebuie să se desfășoare activitatea productivă a întregii secții sau întreprinderi, precizînd astfel profilul optim productiv (sortimentul optim al producției) capabil să asigure utilizarea cît mai completă a capacității de producție disponibile și, implicit, eficiența maximă în activitatea economică generală desfășurată. Urmărind în acest sens elaborarea și desfășurarea calculelor și pivotînd determinările asupra sortimentului producției, rezolvarea problemei de optimizare poate asigura folosirea cît mai deplină a aparatelor și instalațiilor chimice (dar și a resurselor de materii prime ș.a.) conform potențialului de producție al întreprinderii ; cu alte cuvinte, rezolvarea problemei corespunde pe deplin cerințelor conducerii și organizării interne superioare a procesului producției în cadrul întreprinderilor chimice și poate veni în întîmpinarea cerințelor economiei naționale.

Subliniind acest aspect esențial al determinărilor urmărite, se precizează că punctul de amorsare a calculelor de optimizare privind folosirea utilajului, la nivelul întreprinderii chimice în ansamblu, îl poate constitui nu numai cerințele activității interne desfășurate în întreprindere, ci, așa după cum se va putea urmări în continuare, tocmai cerințele dezvoltării producției în ansamblul economiei naționale.

b. Organizarea și planificarea activității tehnico-productive desfășurate în cadrul întreprinderii chimice în ansamblu, în decursul unei perioade, se poate fundamenta științific cu ajutorul modelului matematic al planului [3]. Pe această bază, sarcinile de producție ale secțiilor de bază, auxiliare și de deservire, precum și, eventual, a celor anexe, se pot stabili (și repartiza) exact și, mai ales, rapid, pornind de la sarcinile de plan care revin întregii întreprinderi (ca verigă productivă în ansamblul economiei naționale), concretizate prin valoarea și volumul fizic al producției-marfă; determinarea sarcinilor care revin secțiilor productive concretizează și reliefează tocmai efortul pe care trebuie să-l depună acestea pentru a contribui la realizarea sarcinilor planului de producție care revin întreprinderii în ansamblu. În condițiile cunoscute

Tabela 5

Consum	Producție				Energie		apă, m³
	amoniac, t	acid azotic, t	azotat de amoniu, t	nitrocalcar, t	termică, Gcal	electrică, kWh	
Amoniac, t	—	0,15	0,22	0,15	—	—	—
Acid azotic, t	—	—	1,6	0,95	—	—	—
Energie electrică, kWh	1 700	130	25	75	10	0,03	0,12
Apă industrială, m³	120	20	15	35	—	0,03	—
Energie termică, Gcal	—	—	0,41	0,95	—	—	—

[3, 5] acest calcul este condiționat în mod nemijlocit de nivelul consumurilor specifice directe, precum și a celor totale (de semifabricate, energie termică, apă, energie electrică etc.), indicatori care evidențiază legăturile tehnologice și economice de producție dintre secții; cu ajutorul coeficienților consumului total rezultați în determinări și ținînd seama de volumul producției care trebuie livrată, se vor stabili (și repartiza) în cele ce urmează, sarcinile care revin fiecărei secții productive în cadrul unei întreprinderi [3].

Exemplu: în cadrul unui combinat de produse pe bază de azot, consumurile specifice directe de semifabricate, energie, ș.a. sînt redate în tabela 5.

Cu ajutorul coeficienților consumului specific direct (și anume prin inversarea matricii acestor coeficienți) se pot calcula coeficienții consumurilor specifice totale [5]; aceste elemente permit determinarea directă a sarcinilor de producție ale secțiilor, pe baza datelor planului producției-marfă stabilit pe întreaga întreprindere. De exemplu, presupunînd că întreprinderea a primit sarcina să livreze următoarea producție: amoniac 2 460 t/an, acid azotic 12 250 t/an, azotat de amoniu 124 100 t/an, nitrocalcar 16 100 t/an, iar coeficienții consumurilor totale rezultați din calcule [5] sînt: $A_{11} = 1$; $A_{51} = 1851,44$; $A_{61} = 123,5$; $A_{12} = 0,15$; $A_{22} = 1$; $A_{52} = 427,97$; $A_{62} = 39,3$; $A_{13} = 0,46$; $A_{23} = 1,6$; $A_{33} = 107,1$; $A_{63} = 105$; $A_{73} = 0,41$; $A_{14} = 1,104$; $A_{24} = 0,95$; $A_{44} = 1$; $A_{54} = 240,2$; $A_{74} = 0,95$; $A_{55} = 0,11$; $A_{56} = 0,0343$; $A_{66} = 1,03$; $A_{57} = 0,133$; $A_{77} = 1$; sarcinile de producție care revin fiecărei secții se calculează astfel:

$$X_1 = 2\,460 \cdot 1 + 12\,250 \cdot 0,15 + 124\,100 \cdot 0,46 + 16\,100 \cdot 1,104 = 79\,267 \text{ t amoniac/an};$$

$$X_2 = 12\,250 \cdot 1 + 124\,100 \cdot 1,6 + 16\,100 \cdot 0,95 = 232\,105 \text{ t acid azotic/an};$$

$$X_3 = 124\,100 \cdot 1 = 124\,100 \text{ t azotat amoniu/an};$$

$$X_4 = 16\,100 \cdot 1 = 16\,100 \text{ t nitrocalcar/an};$$

$$X_5 = 2\,460 \cdot 1\,851,44 + 12\,250 \cdot 427,97 + 124\,100 \cdot 107,1 + 16\,100 \cdot 240,2 = 26\,849\,382 \text{ kWh/an};$$

$$X_6 = 2\,460 \cdot 125,5 + 12\,250 \cdot 39,3 + 124\,100 \cdot 105 + 16\,100 \cdot 193 = 16\,920\,425 \text{ m}^3\text{/an};$$

$$X_7 = 124\,100 \cdot 0,41 + 16\,100 \cdot 0,95 = 661\,760 \text{ Gcal/an}.$$

Sarcinile de producție stabilite concretizează și sintetizează legăturile de producție care există în cadrul întreprinderii între secțiile de bază, între acestea și cele auxiliare și de deservire etc.; aceste legături se reliefează și se sesizează mai ușor în cadrul balanței elaborate în vederea corelării și, mai ales, a coordonării activității secțiilor productive, în ansamblul întreprinderii. Totodată, însă, cu ajutorul datelor din balanță, nivelul sarcinilor de producție calculate pentru fiecare secție (și, mai ales, pentru secțiile de bază*) se compară cu capacitatea de producție a instalațiilor, stabilindu-se gradul de utilizare a acesteia (în condiții determinate — după cum s-a arătat — de desfășurare a activității întregii întreprinderi) așa cum se arată în tabela 6.

După cum se poate observa (pe baza exemplului dat) modelarea matematică a planului întreprinderii, constituie, în primul rînd, un instrument de determinare (și repartizare) rapidă și riguroasă, a sarcinilor secțiilor de producție; ca instrument de calcul, el servește de altfel, în egală măsură și la elaborarea și fundamentarea celorlalte secțiuni ale planului întreprinderii [5]. Trebuie subliniat însă că, o dată cu acest rol, mode

Tabela 6

Secții productive	Capacitatea de producție calculată	Secții consumatoare:				Producție calculată și repartizată	Grad de utilizare a capacității de producție
		amoniac	acid azotic	azotat de amoniu	nitrocalcar		
Amoniac, t/an	80 000	2 460	1 837	57 236	17 720	79267	99%
Acid azotic t/an	235 000	—	12 250	204 560	15 295	232 105	98,7%
Azotat de amoniu, t/an	125 000	—	—	124 100	—	124 100	99%
Nitrocalcar, t/an	16 500	—	—	—	16 100	16 100	98%
Energia electrică, kWh/an	....(*)	4 443 456	5 242 632	13 296 074	3 867 220	26 849 382	....
Energia termică, Gcal/an	....(*)	—	—	508 810	152 950	661 960	....
Apă industrială, m³/an	....(*)	301 200	481 425	13 030 500	3 107 300	16 920 425	....

* Capacitatea de producție a utilajului din secțiile auxiliare este de obicei armonizată cu cea a secțiilor de bază.

Tabela 7

Date	Amoniac	Acid azotic	Azotat amoniu	Nitrocalcar	Total
Producția-marfă:					
Cantități, t/an	2 460	12 250	124 100	16 100	—
Preț de vînzare, lei/t	1 785	382	1 100	695	—
Valori, lei/an	4 391 100	4 679 500	136 510 000	11 189 500	156 676 010
Cheltuieli de producție, lei/an	3 324 173	3 966 672	113 417 472	7 776 300	129 965 817
Cheltuieli de producție 1000 lei producție marfă	757	849	831	832	830
Beneficiu, lei/an	1 066 926	712 827	23 092 528	3 413 200	28 192 393
Rentabilitate, %	32,2	17,9	17,2	43,8	21,7

larea matematică a planului întreprinderii poate servi și la stabilirea condițiilor în care se utilizează resursele întregii întreprinderi chimice de-alungul unei perioade de activitate; în acest sens prin modelarea matematică se poate urmări să se atingă utilizarea cît mai eficientă a capacităților de producție, cu alte cuvinte, se pot stabili, calcula și evidenția aspectele multilaterale ale desfășurării în cele mai bune condiții a activității economico-productive corespunzătoare folosirii optime a utilajului întreprinderii, în decursul unei perioade. Pornind de la premisa, și cadrul, pe care îl constituie sarcinile de producție stabilite întreprinderii (ca unitate productivă și verigă de bază a ramurii industriei) și considerînd acest criteriu, optim în activitatea desfășurată, corespunzător cerințelor întregii economii, modelarea matematică servește,—după cum s-a arătat—ca instrument de exprimare, calcul și repartizare a sarcinilor întreprinderii chimice pe secții productive. Trebuie precizat că, în determinările de plan, se va avea întotdeauna în vedere, posibilitatea elaborării cîtorva variante ale planului întreprinderii, iar pe baza acestora se va putea reliefa desigur, varianta optimă, menită să ducă la utilizarea maximă a resurselor întreprinderii; în acest fel criteriul considerat, de optimizare a activității întreprinderii (în funcția de cerințele economiei în ansamblu) va corespunde și intereselor conducerii și organizării interne a producției întreprinderii, iar determinările de optimizare vor putea pune de acord nevoile întregii economii naționale cu potențialul fiecărei întreprinderi chimice. În acest sens, cum se observă din exemplul dat, în întreprindere se asigură utilizarea cu o deosebită eficiență a capacității de producție a instalațiilor din secții; în aceste condiții (și fără a insista asupra altor aspecte ale calculelor privind diferitele secțiuni de plan), activitatea prevăzută să se desfășoare va permite, desigur, să se obțină o rentabilitate superioară; gradul de rentabilitate ce se poate atinge va sintetiza principalele aspecte ale determinărilor urmărite și va evidenția atît utilizarea optimă a capacității, cît și eficiența economică maximă care se poate obține în folosirea tuturor resurselor întreprinderii de-a lungul perioadei analizate. În exemplul considerat, rezultatele determinărilor sînt redate în tabela 7.

★

În etapa actuală a dezvoltării industriei chimice, problemele utilizării cît mai complete a capacității de producție stau în centrul preocupărilor colectivelor de muncă din întreprinderi; rezolvarea acestor probleme este menită să fundamenteze creșterea sistematică a nivelului producției (a volumului fizic și valoric) și să reflecte astfel eficiența maximă atinsă atît în folosirea utilajului, cît și în activitatea tehnico-productivă general desfășurată în întreprindere. În afara unor aspecte de analiză simplă, menită să reliefeze rolul utilizării cît mai complete a capacităților de producție [4 și 7], problemele actuale subliniate, metodele de cercetare și de rezolvare (precum și mijloacele de calcul necesare) au fost doar amintite, enumerate, fără a se putea limita sau epuiza conținutul lor (în măsura în care introducerea tehnicii noi modifică continuu condițiile studiilor ce se elaborează în acest sens). Aspectele discutate și reliefate permit să se evidențieze importanța studiului folosirii utilajului, să se precizeze și să jaloneze etapele mai importante ale analizei multilaterale ce se desfășoară în această direcție. De asemenea, trebuie precizat că, în funcție de complexitatea activității desfășurate, de amploarea procesului studiat ș.a., se impune folosirea unor mijloace de calcul moderne, în vederea rezolvării cît mai rapide a problemelor; în acest sens, dotarea întreprinderilor chimice cu mașini de calcul perfecționate, în perspectivă apropiată, determină un pas important, un mijloc prețios în vederea rezolvării tuturor problemelor puse de dezvoltarea activității economico-productive a întreprinderilor. În etapa actuală, problemele subliniate, metodele și mijloacele evidențiate în studiul temeinic al folosirii cu eficiență maximă a utilajului întreprinderii trebuie să constituie instrumentajul curent folosit în conducerea și organizarea științifică a activității desfășurate la diferite niveluri, în diferite verigi productive.

Bibliografie

1. * * * Utilizarea mașinilor electronice de calcul în industria petrolieră și chimică. Număr special: Noutăți tehnice și economice în petrol și chimie, E_3/oct. 1965.
2. Aganin, I. H. ș.a. Determinarea regimurilor optime ale proceselor chimice prin metoda statistico-matematică. În: Him. Prom. nr. 12, 1961, p. 21–27.
3. Fedorovici, M. M. ș.a. Perfecționarea planificării uzinelor chimice. În: J. Vs. Himiceskaia obș. im. D. I. Mendeleeva, nr. 1/1964, p. 24–34.
4. Kraft, W. Unele probleme ale determinării și utilizării capacității de producție în industria chimică În: Revista de Chimie nr. 10/1962. p. 604–609.
5. Grigoriu, H., Lelescu, Gh. și Kraft, W. Modelul matematic al planului întreprinderii chimice. În: Rev. Chim., nr. 5, 1966.
6. Kraft, W. Eficiența economică maximă în folosirea utilajului În: Revista de Statistică, nr. 8, 1967, p. 94–101.
7. Kraft, W. Analiza îmbunătățirii utilizării capacităților de producție. În: Revista de Statistică, nr. 11, 1967, p. 80–88.

C. Ceauşelu

01854

ASPECTE ECONOMICE ALE AUTOMATIZĂRILOR

Apariţia unor maşini şi agregate complexe, dezvoltarea industriei şi a tehnicii în toate sectoarele într-un ritm din ce în ce mai rapid se datoresc, în bună parte, şi progreselor realizate în automatizări. Industria, fiind sectorul care beneficiază cel mai mult de avantajele automatizării, este interesată în acelaşi timp şi de economicitatea investiţiei în domeniul aparatelor clasice de măsură şi control.

Criteriul care caracterizează dinamica dezvoltării automatizării industriale îl constituie raportul dintre suma cheltuită pentru automatizări şi investiţia totală privind utilajele şi montajul. În urma analizării acestui criteriu la 60 de întreprinderi [1] s-a putut trasa diagrama din figura 1.

Pe primul loc se observă că se situează industriile chimice şi petroliere cu o investiţie în automatizări de 10% din totalul investiţiei tehnologice, valorile maxime (nefigurate în grafic) ajungînd pentru unele instalaţii la 15—20%.

Aceste valori au fost verificate şi în cadrul investiţiilor din industria chimică şi a metalurgiei neferoase din ţara noastră, ele variind în general între 5 şi 15%, cele mai multe valori situîndu-se în domeniul 8—12%.

Dacă ritmul investiţiilor, în automatizări nu va avea modificări bruşte, în 1975 se va ajunge în chimie la o investiţie specifică de 15%, aşa cum se vede din figura 1. Se poate constata că în 20 de ani (1955—1975) s-a înregistrat un salt de 200% (de la 5 la 15%), ceea ce înseamnă foarte mult. Aceste valori sînt confirmate şi de alte publicaţii în care pentru anii 1965—1966 se arată că ele variază între 5 şi 10%, funcţie de tipul instalaţiei [2, 3, 4, 5].

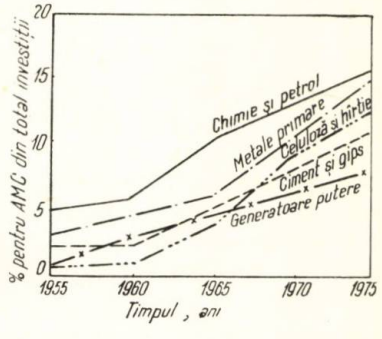


Fig. 1. Dinamica investiţiilor relative în automatizări.

Pentru centralele mari de forţă aceste valori variază între 3 şi 5% din costul total al investiţiilor. Se constată că cu cît este mai mare capacitatea de producţie a unei instalaţii cu atît scad investiţiile relative în automatizări. În urma analizării investiţiilor la 18 întreprinderi producătoare de materiale plastice, pentru automatizări s-au investit aproximativ 9% din totalul investiţiei. Aceste cifre sînt valabile pentru aparatura pneumatică [6]. Pentru aparatura electronică valorile trebuie majorate, aparatura electronică fiind mai scumpă cu 25—35% [6, 7].

Pentru procese complicate, la care automatizarea este complexă, folosindu-se elemente logice de reglare secvenţială, costurile sînt mai mari, citîndu-se cazuri cînd la o instalaţie complet automatizată s-a ajuns la 40%. Creşteri importante există şi în situaţiile cînd în proces sînt necesare robinete de reglare executate în construcţii speciale sau din materiale speciale (aliaje Cr-Ni, Stelit, Titan, Vidia etc.).

Este important de cunoscut care este cota-parte alocată pentru materialele de montaj şi pentru manoperă. Într-o situaţie întocmită de firma Honeywell se arată că manopera necesară montajului aparatelor se ridică la aproximativ 20% din costul lor. După statistici mai recente aceste valori variază între 20 şi 35% [6]. Ele au fost verificate şi se aplică şi în Republica Socialistă România, în cadrul industriei chimice, cu o eroare de $\pm 5\%$. În privinţa materialelor de montaj, costul lor se ridică la aproximativ 30% din cel al aparatelor. Cu suficientă precizie, adăugînd la valoarea aparatelor aproximativ 60% din costul lor (30% materiale şi 30% pentru manoperă) se obţine valoarea întregii investiţii pentru automatizări.

Cunoscînd valoarea investiţiei tehnologice, din graficile din figura 1 se poate aproxima, pentru diversele ramuri ale industriei, valoarea totală a investiţiei pentru automatizări. Din această estimare 60% pot fi alocate aparatelor, iar 40% materialelor şi manoperei (20% materiale şi 20% manoperă).

Un factor important care determină volumul investiţiei în automatizări este eficienţa economică. Ea trebuie să rezulte din economia la forţe de muncă, creşterea randamentului instalaţiei şi deci a producţiei, obţinerea unor produse de calitate superioară şi creşterea siguranţei în exploatare. Este destul de greu să se determine exact contribuţia automatizărilor în fiecare din aceste domenii. Cu oarecare aproximaţie au fost trasate în diagrama din figura 2 o serie de curbe care indică, funcţie de durata în serviciu a aparaturii, care sînt cheltuielile de investiţii admisibile

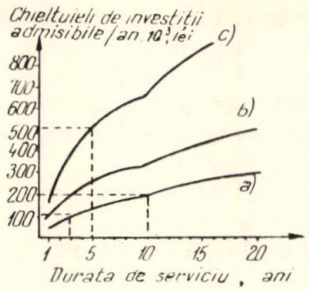


Fig. 2. Cheltuieli de investiţii admisibile pentru instalaţii de măsură şi reglare:
a — la economia în trei schimburi a trei oameni; *b* — la o producţie de 10^7 lei şi creşterea producţiei cu 1%; *c* — la o producţie de 10^7 lei creşterea producţiei cu 2%.

pentru automatizări. În ipoteza că într-o instalaţie ce lucrează în trei schimburi se elimină munca a trei oameni, retribuiţi fiecare cu 1 800 lei/lună, se ajunge la concluzia că pentru o aparatură a cărei durată de serviciu este de 10 ani investiţia în automatizări nu trebuie să depăşească suma de 200 000 lei/an ($3 \times 1\,800 \times 3 \times 12 = 194\,400$ lei). Se vede că pentru o durată de serviciu a aparaturii de cinci ani cheltuielile de investiţii se reduc la 150 000 lei/an. Curbele *b* şi *c* sînt trasate pentru o producţie anuală de 10 mil. lei şi o creştere a producţiei cu 1, respectiv 2%, ca urmare a introducerii automatizării. Pentru curba *c* se vede că la o durată de funcţionare a aparaturii de cinci ani se pot investi în automatizări aproximativ 500 000 lei/an, rezultînd 2 500 000 lei. Cu această sumă se poate introduce în instalaţie un calculator electronic pentru centralizarea datelor (datta — logger). Calitatea produselor şi siguranţa în funcţionare pot fi exprimate mai greu în cifre pentru a analiza influenţa introducerii automatizării.

Nu trebuie uitat că în afara sumelor investite în automatizări este necesar să se mai cheltuiască ulterior şi pentru întreţinerea instalaţiei de automatizare. Aparatele de măsură şi reglare se amortizează în general în 10—12 ani, iar durata de funcţionare a lor, funcţie de tip şi de specificul instalaţiei, variază între 5 şi 15 ani. Din statisticile întocmite se constată că în medie este necesar a se cheltui pe an circa 10% din costul aparatelor, pentru întreţinerea lor [7]. Raportate la cheltuielile totale de întreţinere a instalaţiei tehnologice, inclusiv automatizarea, sumele necesare pentru întreţinerea instalaţiei de automatizare reprezintă 10—11%/an, din acest total, iar cheltuielile totale de întreţinere se ridică la aproximativ 15—16% din costul total al instalaţiei tehnologice. Raportat la costul instalaţiei tehnologice, costul întreţinerii anuale a automatizării se ridică deci la aproximativ 1,6%.

Din datele prezentate se observă că atît investiţia cît şi reparaţia aparatelor de măsură şi reglare sînt destul de costisitoare.

Reducerea investiţiei se poate face numai după analizarea fiecărui punct de măsură şi echiparea instalaţiei cu aparatură strict necesară, de bună calitate, care să aibă o bună siguranţă în funcţionare.

Datorită faptului că în general preţul de cumpărare şi întreţinere pentru un aparat înregistrator (intervine în număr mare în instalaţii) este de aproximativ cinci ori mai mare decît al unui aparat indicator, tendinţa constructorilor de aparate este de a executa blocuri indicator-regulator cu funcţionare sigură, urmînd ca înregistrarea parametrului să se facă la un aparat înregistrator, echipat cu comutator pentru mai multe puncte, care poate fi conectat după necesităţi pe punctul de măsură al cărui aparat regulator-indicator s-a defectat sau cînd valoarea parametrului reglat a ieşit din limite. Tot în scopul ieftinirii aparatelor s-au realizat aparate înregistratoare pneumatice sau electronice care pot înregistra 3, 6 sau 12 parametri [6, 9].

În privinţa siguranţei în funcţionare, se cer aparatelor un indice de utilizare mai mare sau cel puţin egal cu al calculatoarelor, care în prezent a ajuns la 99—99,5% (corespunde unei opriri de 80, respectiv 40 ore/an), şi o funcţionare fără deranjamente de 200—1 500 ore [5, 6]. Aparatele înregistratoare (ele pot echipa orice circuit de măsură), care intervin în număr mare în instalaţii, datorită complexităţii lor, nu se înscriu în aceste condiţii. Dintre aparatura electronică şi pneumatică numai ultima poate depăşi indicele de calitate cerut calculatoarelor.

În exploatare se pot scurta timpii de reparaţie sau de revizie, organizînd colective de specialişti pe fabrici din aceeaşi unitate (în cazul marilor combinate), care să execute întreţinerea zilnică şi reparaţiile curente. Reparaţiile mari se vor executa obligatoriu centralizat într-un atelier, în care specialiştii pot asigura o lucrare de calitate şi într-un timp mai mic. Pentru ca procesul tehnologic să nu fie întrerupt este absolut necesar să se dispună de o anumită cantitate de aparate de rezervă (numărul stabilit din experienţă sau după indicaţiile firmelor furnizoare), care vor înlocui pe cele defecte pe perioada reparaţiei. Pentru aparatura din sistemele unificate, la care scalele sînt indicate procentual, această problemă, a înlocuirii aparatelor defecte cu aparate-rezervă, nu creează dificultăţi.

În multe uzine s-a folosit cu succes metoda controlului periodic preventiv în scopul depistării defecţiunilor ce ar putea apărea. Controlul se execută planificat şi se aplică în special la aparatele importante, a căror defectare ar duce la oprirea producţiei pe un anumit timp. Acest sistem de control duce la reducerea simţitoare a pierderilor datorite întreruperii producţiei; de asemenea face să scadă costul reparaţiilor în general, deoarece aparatele ajung mai greu să aibă defecţiuni grave, a căror remediere este mai costisitoare, necesitînd şi un timp mai mare de lucru. Prin controlul preventiv, planificat, cheltuielile de întreţinere se pot reduce în medie cu 25—50%. Pentru aparate mai complicate, cum sînt cromatografele, spectrografele, calculatoarele electronice etc., este uzual a se încheia contracte cu firmele furnizoare pentru a executa întreţinerea şi reparaţiile necesare. În privinţa reparaţiilor aparatelor de măsură şi de reglare obişnuite, experienţa a arătat că este mai economic ca ele să fie executate de specialiştii uzinei respective şi nu de firmele care le-au livrat, pentru următoarele motive: sosirea specialiştilor firmelor se face cu întîrziere sau dacă aparatele se trimit la

firme durează mult pînă ce ele sosesc reparate; cheltuielile de deplasare a specialiștilor costă mai mult decît reparațiile.

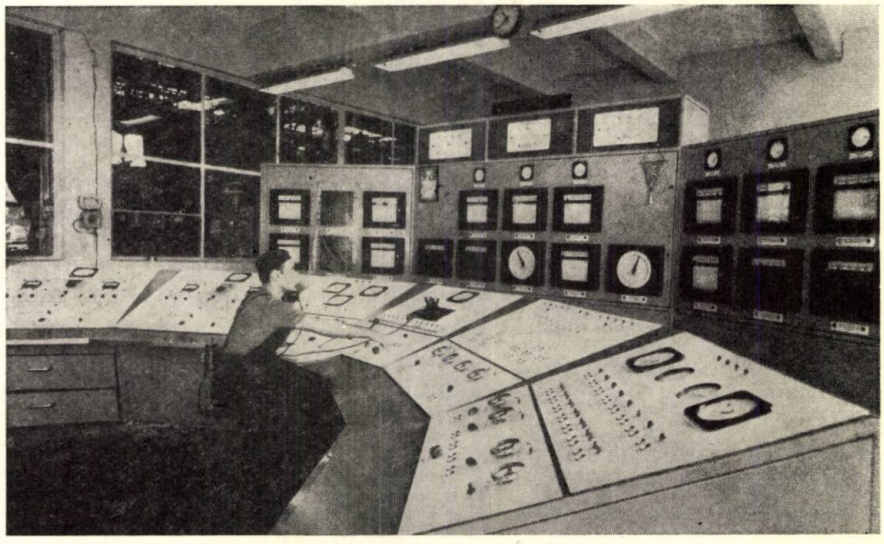
În afara acestora mai pot fi luate și alte măsuri care duc de asemenea la ieftinirea costului întreținerii. Dintre ele se pot menționa: introducerea aparatelor locale în cutii de protecție, la nevoie încălzite, acoperirea celor montate în exterior cu vopsele speciale rezistente la acțiune corosivă a mediului, iar etanșarea carcaselor ce adăpostesc piesele interioare să fie mereu asigurată; aparatele să fie astfel montate încît să fie ușor accesibile, în scopul unui control periodic; adoptarea unei poziții hotărîte împotriva modei de a supraîncărca instalațiile cu aparataj sau de a înlocui pe cel existent, care funcționează, cu un altul „de ultimul tip" [7].

Din cele relatate se poate observa că nu se poate da o metodologie privind micșorarea cheltuielilor de investiție și de exploatare pentru aparatajul de automatizare. Se pot face numai unele recomandări, dintre care cele mai importante sînt: nu este indicat a încărca instalațiile cu aparate; este mai bine să se utilizeza o aparatură mai bună și verificată, în exploatare, care, deși este mai scumpă, are avantaje economice ce se evidențiază în timpul funcționării instalației; în anumite instalații, în care nu se întrevede introducerea unui calculator și nu sînt răspîndite pe suprafețe mari, utilizarea aparaturii pneumatice este de preferat, deoarece are bune performanțe și este cu mult mai ieftină decît cea electronică; utilizarea controlului preventiv, planificat conștiincios, executat de un personal bine pregătit, reduce mult cheltuielile de exploatare.

Avînd în vedere dezvoltarea industriei și creșterea investiției privind automatizarea, este necesar ca eficiența să fie analizată cu toată grija.

Bibliografie

1. Hornor, H. J. Instrument developement whose responsability. În: Chem. Eng. nr. 7, iun. 1965, **12**, nr. 12, p. 157–160.
2. Spragul, P. A. Some Reflections on Profits, and Research in the instrument Industry. În: ISA J., **11**, mai 1964, p. 78–84.
3. Lee, A. E. What the Next Decade Holds for the Instrument Industry. În: ISA J. **11**, oct. 1964, p. 69–72.
4. Schlaifer, R. Probability and Statics for Business Decissions. Mc. Graw-Hill, New-York, 1959.
5. Smith, C. W. Instrumentation the Next Ten Years. În: Chem. Process Eng. **46**,i ul. 1965.
6. Hengstenberg, I. Über die wirtschaftlichkeit von Mess und Regelanlagen. În: Chem. Ind., **XVII**, nr. 9, sept. 1965, p. 484–487.
7. * * * Instrument maintenance; cost trends. În: Chem. Eng., **72**, mai 24, 1965, p. 144.
8. Ridnik, V. L. Probleme ale metodicii eficacității economice a automatizării industriei chimice. În: Noutăți în petrol și chimie-Automatizarea, nr. 5, mai 1965, A-19, p. 1–8.
9. * * * Taylor Instrument Companies-Rochester New York, S.U.A. – Quick – Scan System. – Taylor Transcope Deviation Indicating Controler – IB 760 p. 1–33. – 950 Series Quick-Scan Logger. Bulletin 1951. (Prospect l. engleză).



Uzina de anvelope „Danubiana": Camera de comandă a liniei de impregnare-calandrare.

F. M. Albert, H. Aftalion şi R. Simionovici

DETERMINAREA BAZELOR ORGANICE ŞI A SĂRURILOR DE AMONIU CUATERNAR CU SUBSTANŢE SUPERFICIAL ACTIVE ANIONICE

O metodă generală pentru dozarea bazelor organice care s-a impus în ultimele decenii este protometria în mediu neapos (anhidroprotometria). Metoda se realizează în mod curent prin titrarea bazei cu acid percloric în mediu de acid acetic anhidru sau în dioxan. Rezultatele obţinute la analiză sînt deosebit de precise dacă determinarea se efectuează asupra bazei pure. Anhidroprotometria devine însă de cele mai multe ori inutilizabilă cînd baza organică se găseşte în amestec cu alte specii moleculare.

De aceea, cercetările analitice în acest domeniu de determinare a aminelor în amestec s-au îndreptat spre o rezolvare în care se urmăreşte instituirea unor metode rapide, simple şi suficient de precise, care să elimine operaţiile laborioase de separare, însoţite de pierderi şi susceptibile de erori, indispensabile în determinările protometrice.

Investigaţiile au pornit de la constatările mai vechi asupra reacţiei dintre agenţii activi de suprafaţă anionici şi cationici. Această reacţie a fost valorificată iniţial pentru dozarea detergenţilor cu caracter anionic, folosindu-se în acest scop săruri de amoniu cuaternar.

Reacţia dintre substanţele superficial active antagoniste fiind reversibilă permite determinarea aminelor şi sărurilor de amoniu cuaternar cu greutăţi moleculare mari, utilizînd agenţi superficial activi anionici. Dintre aceştia s-au impus îndeosebi sulfonaţii metalelor alcaline, care formează cu aminele terţiare şi cu sărurile de amoniu cuaternar compuşi cu caracter de sare.

Flanagan, Brennen şi Goetchins [1] folosesc în acest scop arilsulfonaţi, Rose şi Baylay [2] dioctilsulfosuccinatul de sodiu, iar Carkhuff şi Boyd [3] dodecilsulfonatul de sodiu. O serie de autori utilizează pentru determinarea bazelor organice pe lîngă laurilsulfonatul de sodiu [3—5] şi cetilstearilsulfatul de sodiu [6].

Dintre substanţele superficial active, laurilsulfatul de sodiu a atras atenţia cercetătorilor [7, 8], stabilindu-se condiţiile, limitele şi factorii care permit obţinerea de rezultate analitice bune cu acest reactiv, confirmate, de altfel, şi de analizele efectuate de autori.

A. PRINCIPIUL METODEI

Dozarea bazelor organice cu agenţi superficial activi anionici a fost descrisă în lucrările mai vechi ale lui Hartley [9], Prudhomme [10] şi Auerbach [11].

Reacţia se poate prezenta astfel:

$$B^+X^- + A^-M^+ \rightleftarrows B^+A^- + M^+X^-, \qquad (1)$$

în care:

B^+X^- reprezintă substanţă superficial activă cationică;

B^+ — ion hidrofob pozitiv;

X^- — anion al unui radical acid monovalent;

A^-M^+ — substanţă superficial activă anionică;

A^- — ion hidrofob negativ;

$M^+ = H^+, Na^+, K^+, NH_4^+$

Produsul B^+A^- format în reacţie este insolubil în apă şi adeseori solubil într-un dizolvant organic nemiscibil cu apa, în timp ce compusul M^+X^- este un electrolit solubil în apă.

Rolul de component bazic B^+X^- în reacţie poate fi îndeplinit de un colorant bazic, un agent superficial activ cationic, o bază organică sau o sare a ei.

Rolul de component acid A^-M^+ îl poate avea un colorant acid, o substanţă superficial activă anionică, un acid organic sau o sare a sa.

Reacţia dintre cele două substanţe cu caracter antagonist a permis instituirea unor metode variate de analiză gravimetrică, colorimetrică şi volumetrică.

Unele metode se referă la determinarea unui agent tensioactiv cationic cu altul anionic, iar altele servesc la determinarea inversă.

1. **Metode gravimetrice.** Se cunosc de mult timp metodele care utilizează, pentru dozarea aminelor, drept componentă acidă un heteropoliacid: polifosfowolframic [12] sau polifosfomolibdic [13].

La acelaşi rezultat se ajunge dacă heteropoliacidul anorganic se înlocuieşte cu un acid organic superior. Produsul rezultat, insolubil în apă, se izolează şi se cîntăreşte [14].

Locul metodelor gravimetrice a fost luat în cea mai mare parte de metodele colorimetrice şi volumetrice, mai expeditive şi mai comode.

2. **Metode colorimetrice.** Reacţia dintre o substanţă superficial activă cationică şi un colorant acid sau una anionică şi un colorant bazic are adeseori drept efect o schimbare de culoare, formîndu-se o sare de asemenea colorată, insolubilă în apă şi solubilă într-un dizolvant organic [15, 16]. Reacţia dintre substanţă şi colorant a fost valorificată în analiză, prin extragerea produsului de reacţie cu un dizolvant organic, urmată de colorimetrare [15, 16]. Legea lui Lambert-Beer este respectată în majoritatea cazurilor pentru concentraţii cuprinse între $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ şi $5 \cdot 10^{-6}$ moli/l [17]. Metoda colorimetrică fiind foarte sensibilă, ea se pretează pentru dozarea urmelor de substanţe superficial active cationice sau anionice.

Coloranţii acizi utilizaţi la determinarea agenţilor cationici (şi a aminelor cu mase moleculare mari) sînt eosină, albastru bromtimol, albastru bromfenol, metiloranj, purpur bromcrezol, verde bromcrezol, oranj II, galben metanil ş.a.

Printre coloranții bazici aplicați în dozarea agenților anionici se numără albastru metilen, rozanilină, fuxină, verde metil, verde malachit, galben de acridină, metilviolet, roșu neutru, galben metil etc.

3. **Metode volumetrice.** Acestea se bazează pe formarea sării B^+A^- dintre compusul cationic (amină sau sare de amoniu cuaternar) și laurilsulfatul de sodiu (compus anionic), insolubilă în faza apoasă și solubilă în faza organică sau într-un exces de reactiv. Astfel se poate titra unul din compuși cu al doilea.

Se disting două grupe de metode: fizice și chimice.

3.1. *Metodele fizice* se bazează pe observația că punctul de echivalență este caracterizat printr-o cantitate minimă de spumă, o diminuare a proprietăților superficiale sau a capacității de emulsionare, precum și o turbiditate maximă.

P r e s t o n [18] valorifică variația activității superficiale în timpul titrării, care este pusă în evidență prin scăderea numărului de bule de aer la punctul de echivalență, aerul fiind introdus în soluție sub forma unui jet sub un unghi de 45°.

H i n t e r m a i e r [19] realizează determinări în care se urmărește variația cantității de spumă.

L a m b e r t [20], W i c k b o l d [21] ș.a. utilizează o metodă turbidimetrică, măsurînd intensitatea unui fascicul luminos ce trece prin soluție în timpul titrării.

Pentru titrarea clorurii de dodecilpiridiniu, T a n a k a și T a m a m u s h i [22] apelează la amperometrie, utilizînd ca electrod indicator un electrod picător de mercur la 1,325 V, în prezența hidroxidului de sodiu.

3.2. *Metodele chimice* se pot clasifica în metode indirecte și directe.

În metodele indirecte se izolează, în general, sarea B^+A^-, se redizolvă și se determină unul din ionii sării printr-o metodă volumetrică, mai convenabilă pentru cazul dat.

În metodele directe, care sînt cele mai numeroase, se operează în prezența a două faze lichide nemiscibile (de obicei apă-cloroform) și a unui colorant avînd rol de indicator. Sarea de amoniu cuaternar sau amina se dizolvă în apă în mediu acid (acid sulfuric), se adaugă dizolvantul organic (cloroform) și un colorant convenabil și se titrează cu laurilsulfat de sodiu sau cu un alt agent activ de suprafață anionic, solubil în apă.

În funcție de solubilitatea colorantului în faza apoasă sau cea organică, se cunosc metode în care la punctul de echivalență colorantul este transferat dintr-o fază în cealaltă și metode în care nu are loc o astfel de trecere (compusul bază-colorant se află în faza organică).

Compusul bază-colorant este mai puțin stabil decît compusul bază-laurilsulfat. După consumarea bazei în timpul titrării, începe reacția colorantului cu excesul de reactiv, care se manifestă printr-o schimbare de culoare.

Una dintre metodele în care colorantul nu trece dintr-o fază în alta a fost descrisă de C a r k h u f f și B o y d [3]. Ei titrează sărurile de amoniu cuaternar cu laurilsulfat de sodiu în prezența galbenului metil, în sistemul apă-cloroform acidulat cu acid sulfuric. Sarea de amoniu și acidul sulfuric se găsesc în faza apoasă iar colorantul în cea cloroformică. În timpul titrării cu o soluție apoasă de laurilsulfat de sodiu, produsul de reacție B^+A^- trece în cloroform. La punctul de echivalență, laurilsulfatul de sodiu se transformă în acid liber (în prezența acidului sulfuric), solubil în cloroform, și reacționează cu colorantul C, ducînd la sarea C^+A^-, de culoare portocalie:

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{B^+X^-}\ (H_2O)} + \underset{\downarrow}{M^+A^-}\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{B^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\leftarrow}{M^+X^-}\ (H_2O) \qquad (2)$$

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{M^+A^-}\ (\text{exces})\ (H_2O)} + \underset{\downarrow}{H_2SO_4}\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{H^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\downarrow}{MHSO_4}\ (H_2O) \qquad (3)$$

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{H^+A^-}\ (CHCl_3)} + \underset{\downarrow}{C}\ (CHCl_3) \rightarrow \underset{\downarrow}{C^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\downarrow}{H^+}\ (H_2O) \qquad (4)$$

În alte metode, colorantul, acid sau bazic, solubil în apă, se transferă dintr-o fază în alta la punctul de echivalență.

În cazul unui colorant acid reacțiile pot fi reprezentate astfel:

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{B^+X^-}\ (H_2O)} + \underset{\downarrow}{C^-}\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{B^+C^-}\ (CHCl_3) + \underset{\uparrow}{X^-}\ (H_2O) \qquad (5)$$

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{B^+C^-}\ (CHCl_3)} + \underset{\downarrow}{M^+A^-}\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{B^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\downarrow}{M^+C^-}\ (H_2O) \qquad (6)$$

Baza reacționează cu colorantul, formînd sarea B^+C^-, care trece în cloroform (reacția 5). În timpul titrării cu laurilsulfat, sarea colorantului reacționează cu acesta rezultînd sarea B^+A^-, care trece în cloroform, iar colorantul pus în libertate trece în faza apoasă (reacția 6).

Un colorant acid care în multe cazuri duce la rezultate bune este albastrul bromfenol. Punctul de echivalență cel mai corect corespunde primei apariții de tentă albastră în faza apoasă sau transferului total al colorantului în această fază [24].

În cazul colorantului bazic, solubil în apă, reacțiile pot fi reprezentate astfel:

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{B^+X^-}\ (H_2O)} + \underset{\downarrow}{M^+A^-}\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{B^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\downarrow}{M^+X^-}\ (H_2O) \qquad (7)$$

$$\underset{\text{solubil în:}}{\underset{\downarrow}{C^+}\ (H_2O)} + \underset{\downarrow}{M^+A^-}\ (\text{exces})\ (H_2O) \rightarrow \underset{\downarrow}{C^+A^-}\ (CHCl_3) + \underset{\downarrow}{M^+}\ (H_2O) \qquad (8)$$

Baza reacționează cu laurilsulfatul formînd sarea B^+A^-, solubilă în cloroform (reacția 7), iar colorantul interacționează cu excesul de laurilsulfat, ducînd la sarea C^+A^-, de asemenea solubilă în cloroform (reacția 8).

Colorantul bazic frecvent utilizat este albastrul de metilen [23]. Punctul de echivalență corespunde fie transferului total al colorantului în faza cloroformică, fie momentului în care intensitatea culorii în cele două faze este egală [24].

Pentru interpretarea virajului la punctul de echivalență, majoritatea autorilor admit formarea unei sări colorate dintre bază și colorant sau agent anionic și colorant. Unii cercetători consideră că fenomenul este mai complex. Astfel, M u k e r j e e [17] este de părere că schimbarea de culoare are loc deasupra concentrației critice micelare a agentului activ de suprafață. Eosina, de exemplu, colorant acid, ar trece dintr-o formă micelară portocalie într-o formă moleculară roșie. Alți autori atribuie schimbarea culorii unei modificări în structura colorantului, ca urmare a posibilității de tautomerie [25], de rezonanță [26] etc.

B. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ DETERMINAREA

1. **Factorul structural.** Studiile efectuate pentrn stabilirea limitelor și a preciziei metodei [7, 27] au scos în evidență importanța structurii chimice a aminei sau a sării de amoniu cuaternar.

O primă constatare generală duce la concluzia că determinarea se poate efectua cînd amina sau sarea de amoniu cuaternar conține un radical hidrofob cu 10—12 atomi de carbon [28, 29]. O analiză mai atentă a factorului structural a fost făcută de P e l l e r i n, G a u t i e r și D e m a y [30], care stabilesc cîteva reguli privind structura substanțelor care se pretează la dozare.

Astfel, sărurile de amoniu cuaternar duc la rezultate analitice bune în cazurile cînd:

— conțin patru radicali hidrofobi, fiecare cu cel puțin patru atomi de carbon (de exemplu clorura de tetrabutilamoniu);

— conțin trei radicali cu masă mică (grupe metil) și al patrulea cu masă mare, conținînd cel puțin 10 atomi de carbon;

— un radical ciclic (fenil, ciclohexil) nu este suficient dacă lipsește radicalul lung alifatic, cu excepția cazurilor în care greutatea moleculară crește cel puțin pînă la 250, prin grefare de alți radicali pe ciclu;

— dacă structura sării de amoniu este heterociclică de forma $(R-C_5H_4N)^+X^-$, rezultate bune se obțin cînd R este suficient de mare;

— prezența unui al doilea atom de azot cuaternar, a unei funcții amină sau amidă împiedică determinarea.

Aminele terțiare pot fi determinate de asemenea dacă îndeplinesc condițiile stabilite pentru sărurile de amoniu cuaternar. O influență negativă o exercită prezența grupelor hidrofile (hidroxil alcoolic, enolic sau fenolic, carboxil, carbonil capabil de a se transforma în hidrat) sau un al doilea atom de azot. Prezența acestor grupe modifică, pe de o parte, bazicitatea aminei și pe de altă parte trecerea produsului de reacție în faza cloroformică.

2. **Influența *p*H-ului.** Echilibrul reacției dintre baza organică și un colorant acid (reacția 5) se deplasează spre dreapta la un *p*H superior valorii corespunzătoare *p*K a colorantului (4). Majoritatea autorilor [32, 33] ajung la concluzia că la titrarea bazei organice cu laurilsulfat de sodiu, valoarea *p*H-ului optim este cuprinsă între anumite limite strînse [31, 32], care pentru bazele individuale poate să fie situat în mediu acid sau bazic. Valoarea *p*H-ului optim corespunde cantității maxime de colorant salefiat [33].

3. **Influența fazei organice.** Cei mai buni dizolvanți sînt unii derivați halogenați (cloroform, tetraclorură de carbon, dicloretan, tetracloretan, clorură de metilen), benzenul și nitrobenzenul, cel mai indicat fiind cloroformul [31]. Raportul optim apă/cloroform este 1/1,5.

4. **Influența constantei de disociere a bazei.** Se apreciază că se pot realiza condiții mai bune pentru dozare cînd constanta de disociere a aminei este cuprinsă între 10^{-5} și 10^{-7}[32]. De exemplu, la o valoare sub 10^{-7} a constantei de disociere, metiloranjul nu reacționează cu baza.

5. **Alți factori.** Printre alți factori semnalați în literatură, se pare că cel mai important este coeficientul de repartiție dintre cele două faze lichide, a bazei și a produsului de reacție bază-anion [32]. În unele cazuri, efectul acestuia este mai evident decît cel al constantei de disociere.

C. AVANTAJELE METODEI

În comparație cu anhidroprotometria, laurilsulfatul de sodiu permite numai titrarea bazelor cu greutăți moleculare ridicate. De aceea există mai puține interferențe și metoda se pretează pentru dozări în amestecuri complexe. O importanță cu totul particulară o prezintă această metodă la dozarea bazelor terțiare sau a sărurilor de amoniu cuaternar în formele farmaceutice condiționate, în care concentrația lor este mică și în care determinarea protometrică nu este posibilă.

Determinarea se poate efectua în prezența a numeroase alte principii active (îndeosebi cu caracter bazic), adjuvanți (componente grase) sau ingrediente (talc etc.), fără nici un fel de operații prealabile de separare.

Probele pentru analiză, de ordinul $2\cdot10^{-2}$—$5\cdot10^{-2}$ moli, sînt de zece ori mai mici decît cele necesare în anhidroprotometrie și permit determinări semimicrovolumetrice cu biurete gradate 1/50 și 1/100 ml.

Metoda de dozare semimicrovolumetrică cu laurilsulfat de sodiu este deosebit de simplă, rapidă și comodă. Ea nu necesită decît un vas de titrare, o biuretă și reactivi uzuali, iar durata unei determinări nu depășește 5—10 min.

Metoda se poate aplica avantajos la pulberi, comprimate, unguente și supozitoare, în care substanța activă este prezentă în cantități mici în raport cu masa complexă de excipienți.

D. CÎTEVA APLICAȚII

Ținînd seamă de datele din literatură [30, 34] autorii și-au propus să folosească această metodă la dozarea produselor farmaceutice care conțin ca principiu activ derivați de fenotiazină, preparate în industria noastră sub formă de drageuri și soluții injectabile. Avantajele acestei metode se referă atît

la cantitatea de produs necesară unei determinări, cît şi la simplitatea tehnicii de lucru propriu-zise.

S-au stabilit astfel metode mai comode, mai simple şi mai rapide decît cele existente în normele interne în vigoare, după care se efectuează controlul producţiei.

Substanţele active şi formele farmaceutice studiate sînt:

I. Romergan drageuri a 0,03 g [10-(2-dimetil-aminopropil)-fenotiazină-maleat acid]

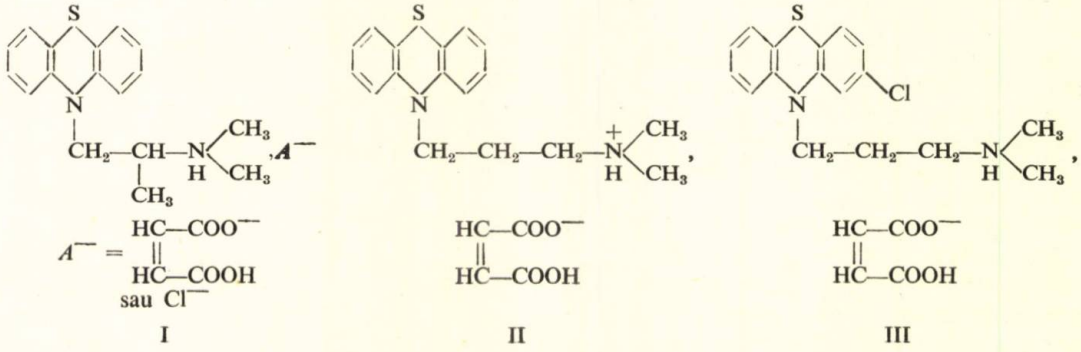
Romergan soluţie injectabilă 2,5 g% [10-(2-dimetil-aminopropil)-fenotiazină-clorhidrat]

II. Romtiazin drageuri a 0,035 g [10-(3-dimetil-aminopropil)-fenotiazină-maleat acid]

Romtiazin soluţie injectabilă 0,60 g% [aceeaşi substanţă]

III. Clordelazină drageuri a 0,03 g [3- clor — 10 (3'-dimetil-aminopropil) - fenotiazină-maleat acid]

În cazul acestor substanţe, reacţia cu laurilsulfatul de sodiu este stoechiometrică, echimoleculară, deoarece azotul din nucleu (fenotiazinic) nu este bazic şi în reacţie intervine numai azotul terţiar din catena laterală:



I II III

Modul de lucru este acelaşi pentru drageurile I, II şi III şi determinarea se execută astfel:

O cantitate din pulberea de miezuri, corespunzătoare la 60—70 mg substanţă activă, cîntărită cu o precizie de 0,0002 g, se aduce într-un vas de titrare de 150 ml, prevăzut cu dop rodat, se agită cu 20 ml apă, se adaugă 20 ml cloroform şi 5 ml soluţie acido-alcoolică de galben metil (soluţie alcoolică 0,01% G.M. şi H_2SO_4 10% în volume egale). Se agită puternic pînă cînd faza apoasă devine incoloră, iar stratul cloroformic se colorează în galben. Se titrează cu o soluţie 0,01 M de laurilsulfat de sodiu pînă la coloraţie portocalie în faza cloroformică.

Soluţia de titrat se etalonează faţă de substanţa activă de dozat.

1 ml soluţie 0,01 M de laurilsulfat de sodiu corespunde la:

0,004005 g maleat acid I;

0,004005 g maleat acid II;

0,004348 g maleat acid III.

Excipienţii folosiţi în formula de preparare nu deranjează determinarea; pentru o dozare se folosesc 1—2 drageuri. Pentru soluţiile injectabile se măsoară exact o cantitate de soluţie ce conţine 50—60 mg substanţă activă, şi se procedează ca şi în cazul drageurilor.

1 ml soluţie 0,01 M de laurilsulfat de sodiu corespunde la:

0,00321 g clorhidrat I;

0,004005 g maleat acid II.

Metoda prezintă un interes deosebit pentru determinarea derivaţilor de fenotiazină asociate cu alte baze organice.

Determinarea prometazinei alături de codeină şi efedrină va face obiectul unei comunicări ulterioare.

★

Avînd în vedere că substanţele superficial active se mai numesc tenside, propunem pentru noua tehnică denumirea de „tensidometrie", iar pentru coloranţii utilizaţi în această metodă denumirea de „indicatori de tensidometrie".

Bibliografie

1. Flanagan, T. L. Jr., Brenner, T. J. şi Goetchins, G. R. În: Soap. Sanit. Chemicals, **24**, 1948, p. 163.
2. Rose, G. R. F. şi Bayley, C. H. În: Natl. Res. Council Can. Bul. nr. 2 875, 1952.
3. Carkhuff, E. D. şi Boyd, W. F. În: J. Am. Pharm. Assoc., **43**, 1954, p. 240.
4. Cier, A., Drevon, B. şi Nofre, C. În: Trav. Soc. Pharm. Montpellier, **14**, 1954, p. 195.
5. El Darawy, Z. I. şi Tompsett, S. L. În: Analyst, **81**, 1956, p. 601.
6. Graf, E. În: Z. Anal. Chem., **223**, 1966, p. 215.
7. Pellerin, F. şi colab. În: Ann. Pharm. Franc. **20**, 1962, p. 17, **22**, 1964, p. 495, Chim. Analyt, **45**, 1963, p. 395.
8. Gawrich, Z. şi Promazánska, T. În: Acta polon. pharm., **22**, 1965, p. 503.
9. Hartley, G. S. În: Trans-Faraday, Soc., **30**, 1934, p. 444, J. Chem. Soc., 1938, 1968.
10. Prudhomme, R. O. În: J. Pharm. Chim., **1**, 1940, p. 8.
11. Auerbach, M. E. În: Ind. Engng. Chem., **15**, 1943, p. 492, Anal. Chem., **16**, 1943, p. 739.
12. Barber, A., Chinnick, C. C. T. şi Lincoln, P. A. În: Analyst, **81**, 1956, p. 18.
13. Schaffer, C. B. şi Critchfield, F. În: Anal. Chem., **19**, 1947, p. 32.
14. Wickbold, R., În: Seifen, Öle, Fette, Wachse, **57**, 1955, p. 167.
15. Silverstein, R. M. În: Anal. Chem. **35**, 1963, p. 154.
16. Schill, G. şi Marsch, M. În: Svensk Farm. Tidskr., **67**, 1963, p. 385.
17. Mukerjee, P. În: Anal. Chem., **28**, 1956, p. 870.
18. Preston, J. M. În: J. Soc. Dyers Colourists, **61**, 1945, p. 165.
19. Hinte maier, A. În: Fette, Seifen, Anstrichmittel, **52**, 1950, p. 679.
20. Lambert, J. M. În: J. Colloid. Sci., **2**, 1947, p. 479.
21. Wickbold, R. În: Seifen, Öle, Fette, Wachse, **85**, 1959, p. 415.
22. Tanak, N. şi Tamamushi, R. În: Nature, **179**, 1957, p. 311.
23. Epton, S. R. În: Nature, **160**, 1947, p. 795; Trans Faraday Soc., **44**, 1948, p. 226.
24. Smith, W. B. În: Analyst, **84**, 1959, p. 77.
25. Tomicek, O. Chemical Indicators, Butterworths Scientific Publications, London, 1951.
26. Venkataraman, Synthetic Dyes, Academic Press. Inc., New York, **I**, 1952, p. 447.
27. Demay, D. Teză de Doctorat, Paris 1963,
28. Cahn, F.J. V.S. Pat. 2471 şi 861, 1949.
29. House, R. şi Darrach, J. L. În: Anal. Chem. **26**, 1954, p. 1 492.
30. Pellerin, F., Gautier, J. A. şi Demay, D. În: Ann. pharm. franc., **22**, 1964, p. 495.
31. Ballard, C. W., Isaacs, J. şi Scott, P. G. W. În: Pharm., Pharmacol., **6**, 1954, p. 971.
32. Gottlieb, K. R., Dansk, T. În: Farm., **27**, 1953, p. 199.
33. Nogami, H. şi Nakagawa, În: Chem. Pharm. Bull., **6**, 1958, p. 571.
34. Pellerin, F., Gautier J. şi Demay, D. În: Ann. pharm. franc., **22**, 1964 ,p. 559.

Lucreţia Istrătescu Guţi

SPECIFICITATEA REACTIVILOR 2,6-DICLORFENOL-INDOFENOL ŞI IODAT DE POTASIU, FAŢĂ DE DIFERITE SOLUŢII ACIDE, FOLOSITE LA EXTRACŢIA ACIDULUI ASCORBIC

Metodele chimice pentru determinarea acidului ascorbic, conform datelor din literatură, prezintă avantajul unei executări rapide şi economice, iar exactitatea lor este comparabilă metodelor biologice, (mai ales dacă se elimină factorii de eroare, care ar putea influenţa dozarea). Dintre metodele chimice citate în literatura de specialitate metoda clasică Tillmans (2,6-diclorfenolindofenol) şi metodele iodometrică şi iodatometrică sînt cele mai frecvent folosite în practică [5, 6, 7, 8, 9].

Se ştie, că pentru determinarea cantitativă a acidului ascorbic cu 2,6-diclorfenolindofenol sau iodat de potasiu este necesar un mediu acid, deoarece în mediu neutru reducerea se face prea încet şi acidul ascorbic devine instabil. Pe de altă parte s-a observat, că soluţia de 2,6-diclorfenolindofenol precipită relativ repede în mediu puternic acid, ceea ce provoacă folosirea de prea mult reactiv şi obţinerea de rezultate eronate. Numai la $p\mathrm{H} = 2-4$ descompunerea în timpul titrării este redusă, încît poate fi neglijată, mai ales atunci cînd se picură colorantul în soluţie extractivă [4].

În ceea ce priveşte soluţia de iodat de potasiu, în literatură se menţionează [1], că reacţia între acid ascorbic — iod, în prezenţă de amidon este lentă şi din această cauză se pot înregistra erori la dozare.

Folosirea soluţiei 2,6-diclorfenolindofenol la determinarea cantitativă a acidului ascorbic în diferite medii acide a dus la o seria de rezultate neconcordante, uneori provocate de greutatea precizării sfîrşitului reacţiei.

Faţă de cele arătate s-a considerat necesar să se precizeze, dacă între acizii folosiţi la extracţie sau ca mediu de titrare şi soluţia 2,6-diclorfenolindofenol există unele interferenţe, iar în cazul soluţiei de iodat de potasiu să se urmărească aspectul reacţiei în funcţie de natura acidului.

În experimentările efectuate de autor s-a urmărit:

A. Numărul de mililitri de soluţie acidă, care decolorează un volum fix de soluţie n/1 000 2,6-diclorfenolindofenol;

B. Timpul în care are loc decolorarea reactivului 2,6-diclorfenolindofenol în prezenţa diferitelor soluţii acide;

C. Numărul de mililitri soluţie iodat de potasiu n/250, care se folosesc la titrarea unui volum cunoscut de soluţie de acid ascorbic 0,176%, în prezenţă de diferite soluţii acide.

Soluţii şi reactivi

— Soluţie de acid clorhidric, 2%.
— Soluţie de acid sulfuric, 2%.
— Soluţie de acid acetic, 6%.
— Soluţie de acid tricloracetic, 8%.
— Soluţie de acid sulfosalicilic, 8%.
— Soluţie de acid metafosforic, 2%.
— Soluţie de acid oxalic, 1%.
— Soluţie 2,6-diclorfenolindofenol, n/1 000 [6].
— Soluţie iodat de potasiu, n/250 [7].
— Soluţie iodură de potasiu, 1%.
— Soluţie de amidon.
— Soluţie de acid ascorbic p.a. 0,176 g%, preparată în momentul întrebuinţării.

Tehnica de lucru

A. Într-un erlenmayer de 100 ml s-a adus 1 ml soluţie n/1 000 2,6-diclorfenolindofenol, peste care s-a pipetat dintr-o biuretă soluţia acidă de cercetat, sub agitare continuă, pînă la decolorarea completă a colorantului.

B. Într-un erlenmayer de 100 ml s-a măsurat 10 ml din soluţia acidă de cercetat, peste care s-a adus un volum fix din soluţia n/1 000 2,6-diclorfenolindofenol, respectiv 1 ml şi s-a urmărit timpul în care are loc decolorarea amestecului.

C. Din soluţia de acid ascorbic p.a. 0,176 g% s-a luat 1 ml, peste care s-a adus 9 ml din soluţia acidă de cercetat. Peste soluţia astfel obţinută se adaugă 5 ml soluţie de iodură de potasiu 1% şi se titrează cu soluţie de iodat de potasiu n/250 în prezenţa soluţiei de amidon, ca indicator, pînă la apariţia unei colorаţii albastre.

Rezultatele privind specificitatea soluţiei *n*/1 000 2,6-diclorfenolindofenol, cuprinse în tabela 1 şi graficele din figura 1, arată că:

— Soluţiile de acid clorhidric sau sulfuric, 2% prezintă o mare reactivitate faţă de soluţia *n*/1 000 2,6-diclorfenolindofenol, deoarece numai 5—8 ml soluţie acidă sînt suficienţi pentru a decolora 1 ml soluţie 2,6-diclorfenolindofenol, iar decolorarea are loc rapid, respectiv în 50—60 s.

— Soluţiile de acizi tricloracetic, sulfosalicilic sînt mai puţin sensibile faţă de soluţia *n*/1 000 2,6-diclorfenolindofenol, iar soluţiile de acizii oxalic, metafosforic şi acetic pot fi considerate insensibile faţă de acest reactiv.

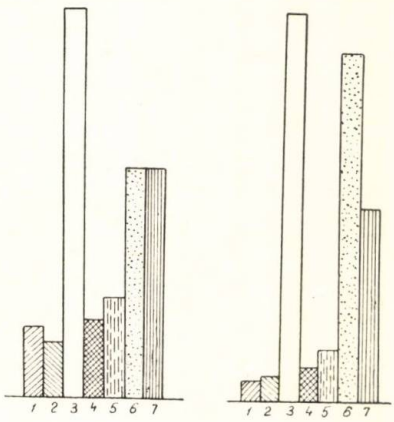


Fig. 1. Reactivitatea diferiților acizi față de soluția *n*/1 000 2,6-diclorfenolindofenol:

1 — soluție de acid clorhidric diluat; *2* — soluție de acid sulfuric diluat; *3* — soluție de acid acetic, 6%; *4* — soluție de acid triclor-acetic, 8%; *5* — soluție de acid sulfosalicilic, 8%; *6* — soluție de acid metafosforic, 3%; *7* — soluție de acid oxalic, 1%.

Tabela 1

REACTIVITATEA DIFERIȚILOR ACIZI, FAȚĂ DE SOLUȚIA *n*/1 000 2,6-DICLORFENOLINDOFENOL

Nr. crt.	Natura și concentrația soluției acide		*p*H soluției acide	Nr. ml soluției acidă ce decolorează 1 ml soluție DFI. (A)	Timpul cînd are loc decolorarea amestecului (B), s
1	HCl	2%	0,26	7—8	50
2	H_2SO_4	2%	0,40	5—6	60
3	CH_3COOH	6%	2,38	60	5 400
4	CCl_3COOH	8%	0,93	10	90
5	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	8%	0,70	16	1 130
6	$(HPO_3)_n$	2%	1,10	30	900
7	$(COOH)_2$	1%	1,49	30	540

— Reactivitatea soluțiilor acide studiate este, după cum se poate constata și din graficele din figura 1, invers proporțională cu numărul de mililitri soluție acidă, folosiți la decolorarea unui mililitru de soluție 2,6-diclorfenolindofenol și cu timpul necesar decolorării reactivului în prezență de diferite soluții acide; reactivitatea soluțiilor acide față de soluția 2,6-diclorfenolindofenol este cu atît mai mare, cu cît timpul în care are loc reacția și numărul de mililitri de soluție acidă folosiți în acest scop sînt mai mici și invers.

Faptul că 1 ml soluție *n*/1 000 2,6-diclorfenolindofenol este decolorat de soluțiile puternic acide (soluția de acid clorhidric, soluția de acid sulfuric) în 50—60 s, în timp ce în cazul celorlalte soluții acide (soluțiile de acid oxalic, metafosforic, acetic) acest fenomen are loc în 540—5 400 s, demonstrează în mod convingător eroarea, care se poate înregistra atunci cînd se folosesc ca medii de titrare soluții de acid clorhidric sau sulfuric. Rezultatele mai mari, obținute de unii cercetători în cazul folosirii soluției de acid clorhidric la extracția și determinarea acidului ascorbic cu 2,6-diclorfenolindofenol sînt departe de a fi cele mai exacte [2], deoarece aceste soluții nu asigură stabilitatea acidului ascorbic în prezență de ioni Cu^{2+} sau acidului ascorbic din soluții extractive, nici în momentul preparării [4]; ele se datoresc conform rezultatelor obținute, erorilor de dozare cauzate de reactivitatea acestui acid față de soluția 2,6-diclorfenolindofenol și nici decum vreunei acțiuni superioare atribuită acestui acid [3].

În ceea ce privește soluția *n*/250 iodat de potasiu experimentările întreprinse au dus la rezultatele cuprinse în tabela 2, care permit următoarele observații:

— Reacția acid ascorbic—iod este foarte rapidă și puternică în mediu puternic acid, *p*H sub 0,50 (cum este cazul soluțiilor de acid clorhidric și acid sulfuric 10 și 2%), ceea ce face ca punctul final al reacției să fie greu de precizat, din care cauză apar erori foarte mari.

— Această reacție merge în schimb foarte lent într-un mediu al cărui *p*H este peste 2 (cum este cazul soluției de acid acetic), ceea ce face ca virajul să apară brusc și să se înregistreze de asemenea erori.

— *p*H-ul optim reacției acid ascorbic—iod este 1—1,5, *p*H care se poate obține cu soluția de acid oxalic 1% sau cu soluția de acid clorhidric 0,50%.

Observațiile semnalate permit autoarei să precizeze concluzii importante atît pentru metoda de dozare Tillmans, cît și pentru metoda iodatometrică.

Tabela 2

Nr. crt.	Natura și concentrația soluției acide		*p*H-*ul* soluției acide	Cantitatea de acid ascorbic găsită, (% gr)	Eroare, %
1	HCl	10%	—	0,105—0,141	—40—20
2	HCl	2%	0,26	0,158—0,169	—10—4
3	HCl	0,5%	0,85	0,176	0
4	H_2SO_4	10%	—	0,110—0,146	—37—17
5	H_2SO_4	2%	0,40	0,161—0,172	—8—2,5
6	CH_3COOH	6%	2,38	0,182	+2
7	CCl_3COOH	8%	0,93	0,175	—0,6
8	$C_6H_3(OH)(COOH)SO_3H$	8%	0,70	0,175	—0,6
9	$(HPO_3)_n$	2%	1,10	0,176	0
10	$(COOH)_2$	1%	1,49	0,176	0

Concluzii

1. S-a demonstrat că soluția de acid clorhidric și soluția de acid sulfuric prezintă o mare reactivitate față de soluția 2,6-diclorfenolindofenol, că soluțiile de acid tricloracetic și sulfosalicilic sînt mai puțin reactive față de această soluție, iar soluțiile de acid oxalic, metafosforic și acetic pot fi considerate insensibile față de reactivul menționat.

2. S-a stabilit că reacția acidului ascorbic — iod, în cazul metodei iodatometrice este lentă, înregistrîndu-se rezultate mai mari numai în cazul folosirii acidului acetic, ca mediu de titrare; în timp ce în cazul unui mediu puternic acid reacția este foarte rapidă și puternică, înregistrîndu-se rezultate mai mici.

3. Soluția de acid oxalic 1% asigură un *p*H optim atît pentru determinarea acidului ascorbic prin metoda Tillmans, cît și prin metoda iodatometrică.

Bibliografie

1. Erdey, L., și Kaplan, L. În: Anal. Chem., 3, 1958, p. 180.
2. Krone, W. În: Dsch. Apoth. Ztg., 1, 1958, p. 1—4.
3. Gunther, E. În: Pharmazie, 5, 1951, p. 577—582.
4. Istratescu, L. În: Farmacia, 6, 1964, p. 349—355.
5. * * * Farmacopeea americană ed. XVI, 1960, p. 1 074, 1 079.
6. * * * Farmacopeea internațională ed. I, 1951, p. 13.
7. * * * Farmacopeea română ed. VIII, 1965, p. 42—806.
8. * * * Farmacopeea sovietică ed. IX, 1961, p. 27—28.
9. * * * Standart de stat, STAS 1075—50.

SCURTE COMUNICĂRI

A. Pavel: **Influenţa duratei de menţinere a particulelor solide în stratul fluidizat asupra coeficientului de schimb de căldură**

Cercetările teoretico-experimentale efectuate de către Yagi Sakae şi colaboratorii săi [1] în legătură cu timpul de „staţionare" a particulelor solide în stratul fluidizat (schema cu fluidizare continuă) au dus în principal la următoarele rezultate:

— distribuţia în timp a particulelor solide dimensional omogene în stratul fluidizat corespunde următoarei funcţii:

$$E_1(\tau) = \frac{1}{\bar{\tau}} e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}, \qquad (1)$$

în care:

τ este timpul (corespunzător unui anumit moment);

$\bar{\tau}$ — durata medie de menţinere a particulelor solide în stratul fluidizat;

— pentru variaţii mici de dimensiune, fluidizare omogenă şi elutriere nulă, (1) este valabilă şi în cazul particulelor solide dimensional eterogene;

— în cazul în care elutrierea este nulă, durata medie de menţinere în stratul fluidizat a particulelor solide dimensional omogene poate fi determinată cu formula :

$$\bar{\tau} = \frac{G_1}{G_g}, \qquad (2)$$

în care:

G_1 este greutatea particulelor solide aflate în strat;

G_g — debitul gravimetric (masic) de particule solide;

— în cazul în care elutrierea nu este nulă, durata medie de menţinere în stratul fluidizat a particulelor solide poate fi determinată cu următoarea formulă:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\frac{G_g}{G_1}\psi + \varkappa}, \qquad (3)$$

în care:

$\varkappa$ este constanta vitezei de elutriere;

ψ — coeficientul care caracterizează starea de agitaţie a particulelor solide în stratul fluidizat (pentru un domeniu larg de variaţie a dimensiunii particulelor solide se poate admite $\psi = 1$).

În cazul unei elutrieri neimportante, pentru care $\frac{G_g}{G_1} \gg \varkappa$, pentru $\psi = 1$ (3) devine [v. (2)]:

$$\bar{\tau} \approx \frac{G_1}{G_g}. \qquad (4)$$

Dacă elutrierea este considerabilă, atunci $\frac{G_g}{G_1} \ll \varkappa$ şi pentru $\psi = 1$ (3) devine:

$$\bar{\tau} \approx \frac{1}{\varkappa}. \qquad (5)$$

Acest din urmă caz se întîlneşte destul de rar în practica industrială.

În cercetările teoretice [2] şi experimentale [3] efectuate de către autor pe o instalaţie de laborator cu fluidizare continuă în regim staţionar, a fost studiată influenţa duratei de menţinere în stratul fluidizat cu aer cald a particulelor de nisip cuarţos şi de catalizator Cu-Ni, asupra coeficientului de schimb de căldură. În experienţele efectuate, elutrierea a variat de la 2 pînă la 6% din mărimea $\frac{G_1}{G_g}$, ceea ce a permis ca durata medie de menţinere a particulelor solide în stratul fluidizat să fie determinată cu formula (4). Se menţionează că variaţia duratei medii de menţinere în stratul fluidizat a particulelor solide s-a obţinut prin variaţia debitului G_g pentru o greutate constantă a materialului aflat în fiecare moment în strat. Pentru diferite înălţimi ale stratului ($H = 40$—110 mm, H fiind înălţimea stratului fix), durata medie de menţinere în stratul fluidizat a particulelor solide a variat de la 8,4 pînă la 35,2 min.

Rezultatele cercetărilor experimentale, prelucrate matematic în mod corespunzător, sînt date în figurile 1, 2 şi 3. Din aceste figuri rezultă că, pentru o aceeaşi înălţime H, punctele experimentale descriu practic o singură curbă (eroarea maximă de experimentare a fost sub 20%), cu toate că durata medie de menţinere în stratul fluidizat a particulelor solide a avut valori diferite.

Se poate conchide deci că, dacă asupra altor procese care pot avea loc în stratul fluidizat durata de menţinere în strat a particulelor poate avea o influenţă hotărîtoare, asupra procesului de schimb de căldură între particulele solide şi un mediu gazos nu se observă o influenţă deosebită.

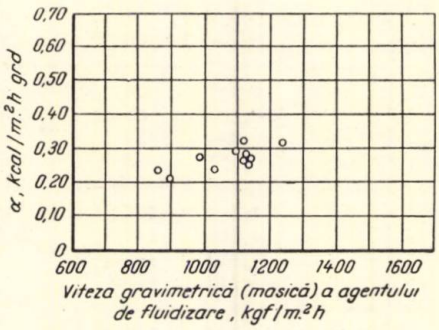


Fig. 1. $H = 80$ mm. Agentul de fluidizare: aerul cald. Purtătorul de căldură solid: particule de nisip cuarţos (de genul nisipului de Văleni de Munte) cu diametrul echivalent $d_e = 0{,}560$ mm.

Aşadar, coeficientul de schimb de căldură între particulele solide şi un mediu gazos în strat fluidizat nu depinde de durata de menţinere în strat a particulelor solide. Deci, variaţia debitului de particule solide nu are o influenţă deosebită asupra intensităţii schimbului de căldură între particulele solide şi un mediu gazos în strat fluidizat, coeficientul de schimb de căldură în strat fluidizat ne depinzînd de debitul de particule solide.

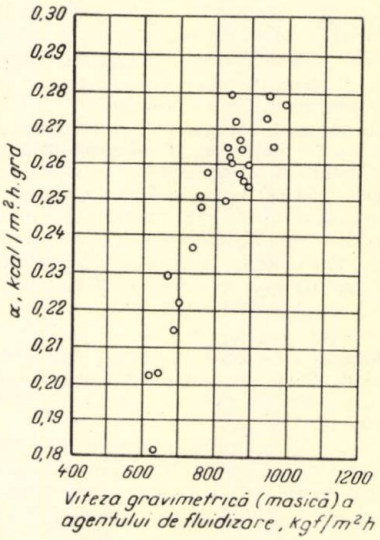


Fig. 2. $H = 50$ mm. Agentul de fluidizare: aerul cald. Purtătorul de căldură solid: particule de catalizator Cu-Ni cu diametrul echivalent $d_e = 0{,}262$ mm.

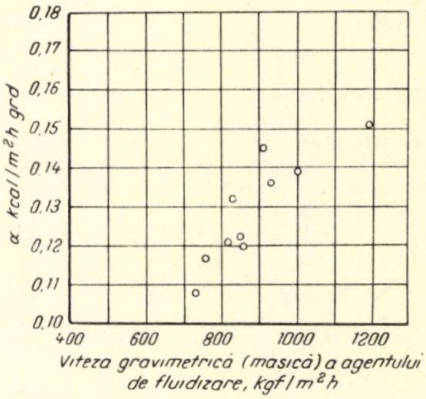


Fig. 3. $H = 110$ mm. Agentul de fluidizare: aerul cald. Purtătorul de căldură solid: particule de catalizator Cu-Ni cu diametrul echivalent $d_e = 0{,}262$ mm.

Fundamentarea teoretică a acestor concluzii, cu o însemnătate cunoscută pentru scopurile practicii industriale, a constituit obiectul unei comunicări prezentate [2] la cea de-a III-a Conferinţă republicană de chimie de la Timişoara, care a avut loc în iunie 1966.

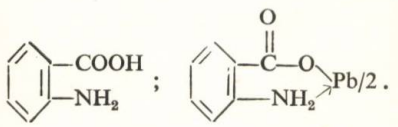
1. Yagi Sakae ş.a. În: Chem. Eng. Sci., nr. 3—4, 1961.
2. Pavel, A. Calculul temperaturii particulelor solide încălzite sau răcite în strat fluidizat. A III-a Conferinţă republicană de chimie, Timişoara, iun. 1966.
3. Pavel, A. În: Gén. chim., 95, nr. 5, 1966 p. 1 013—1 020.

V. Armeanu*, Polixenia Costinescu şi Camelia Georgeta Călin: **Micrometoda spectrofotometrică pentru dozarea plumbului cu ajutorul coloranţilor azoici derivaţi de la acidul antranilic**

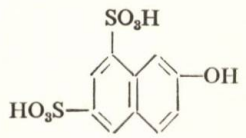
În literatura de specialitate pentru separarea şi determinarea plumbului sînt indicate o serie de metode gravimetrice bazate pe precipitarea acestuia ca sulfat, iodură, cromat, apoi colorimetrice, de exemplu extracţie cu ditizonă etc. [1].
În urma studiului efectuat, se propune o metodă de determinare microanalitică a plumbului bazată pe formarea de coloranţi azoici, plecînd de la faptul că plumbul formează o combinaţie insolubilă cu acidul antranilic [2, 3], care poate fi diazotat şi cuplat cu diferite componente de cuplare, în cazul de faţă cu acidul G şi cu acidul 2-oxi-3-naftoic (BON) [4].
Avantajul metodei constă în aceea că, coloranţii azoici au intensitate mare de culoare şi permit astfel identificarea sau dozarea unor cantităţi foarte mici din elementul căutat.
Metoda se aplică atît pentru dozarea metalelor care pot forma atomul central al unei combinaţii complexe, cît şi pentru dozarea elementelor ori radicalilor care nu dau reacţii de culoare. Reacţiile de culoare trebuie să îndeplinească unele condiţii generale: respectarea legii extincţie-concentraţie, sensibilitate şi selectivitate mare, o bună reproductibilitate; selecţionarea solvenţilor *p*H-ul la care se lucrează, concentraţia reactivului, temperatura etc. [5].

Modul de lucru

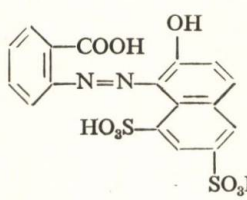
În micrometoda de faţă autorii au determinat indirect plumbul utilizînd pentru precipitarea acestuia acidul antranilic (*o*-aminobenzoic, p.t. 145°C).



Antranilatul de plumb format după filtrare şi spălare s-a dizolvat în HCl 2n apoi acidul antranilic pus în libertate s-a diazotat şi cuplat cu acidul G (2-oxi-6,8-naftosulfonic) în mediu alcalin:

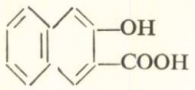


formîndu-se:

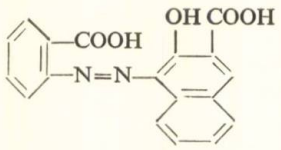


* Academia de studii economice Catedra de chimie

sau cu acidul 2-oxi-3-naftoic (BON):



formîndu-se:



cu care formează o coloraţie galben-citrin în cazul acidului G (3% în soluţie de KOH 0,1 n) şi portocaliu-roşu cu BON (3% în soluţie alcoolică).
Precipitarea plumbului sub formă de antranilat s-a făcut după cum este indicat în literatură cu o soluţie neutră de antranilat de sodiu 3%, la rece. Separarea precipitatului s-a făcut prin filtrare inversă şi spălare cu o soluţie saturată de antranilat de plumb.
Intensităţile culorilor formate prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu acizii G şi BON, s-au măsurat după 1/2h la un fotometru Pulfrich folosind apa pentru comparaţie.
Pentru verificarea valabilităţii legii lui Lambert-Beer s-a lucrat cu cantităţi variabile din soluţia de plumb, de la 0,5 la 10 mg plumb, la care s-a adăugat un volum fix de reactiv, 15 ml antranilat de sodiu (soluţia iniţială conţinînd 1 mg plumb/ml obţinut din $Pb(NO_3)_2$). După separarea şi dizolvarea antranilatului în HCl 2n s-au adăugat pentru diazotare 0,2 g azotit de sodiu şi apoi pentru cuplare 10 ml soluţie 3% de acid G sau BON în prezenţa a 2 ml NH_3 2n (6). S-a completat la un volum de 50 ml cu apă distilată. Măsurătorile au fost făcute la 430 nm în cazul acidului G şi la 500 nm în cazul BON (fig. 1), folosind cuva de 0,5 cm, şi s-a urmărit reproductibilitatea citirilor în timp; coloranţii prezintă stabilitate mai mult de o oră.

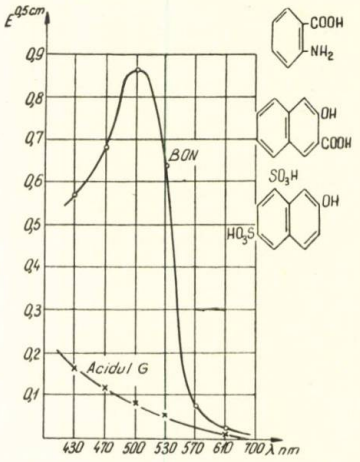


Fig. 1. Curbe de culoare:
BON — curba de culoare obţinută prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu BON; acidul G — curba de culoare obţinută prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu acidul G.

Tabela 1

DOZAREA COLORIMETRICĂ A Pb CU ACIDUL ANTRANILIC DIAZOTAT ŞI CUPLAT CU ACIDUL 2-OXI-3-NAFTOIC

Nr. crt.	Probe ml. sol. Pb. luat în analiză 1 mg./ml.	Dozări izolate $E^{0,5cm}_{S_{43}}$	Dozări izolate µg/ml	Media dozărilor µg/ml.	Abaterea de la valoarea medie $(x - x_i)$	Eroarea medie pătratică a mediei de selecţie S_x	Eroarea medie pătratică a unei dozări izolate S	Dispersia de selecţie S^2
1	0,5	0,550	12	11	1	1,00	1,41	2,00
	0,5	0,540	10		1			
	0,5	0,542	11		0			
2	1	0,620	18	21	3	0,80	1,60	2,70
	1	0,620	18		3			
	1	0,630	22		1			
	1	0,618	17		4			
3	2	0,720	66	65	1	1,42	2,10	4,50
	2	0,710	65		0			
	2	0,712	64		1			
	2	0,714	66		1			
4	4	0,905	84	84	0	1	1,41	2
	4	0,910	85		1			
	4	0,906	84		0			
	4	0,910	85		1			
5	8	1,255	168	167	1	1,41	2	4
	8	1,245	167		0			
	8	1,250	167		0			
	8	1,240	168		1			
6	9	1,300	181	182	1	1	1,71	3,2
	9	1,328	183		1			
	9	1,325	184		2			

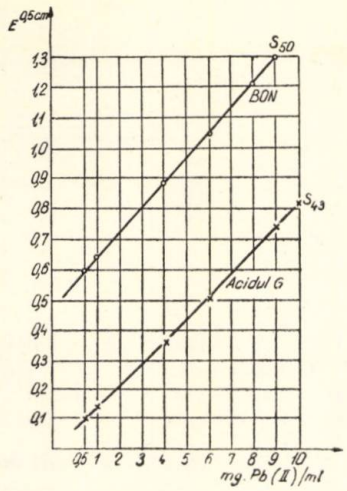


Fig. 2. Curbe-etalon:

o—o—curba-etalon obţinută prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu BON; x—x—curba-etalon obţinută prin cuplarea acidului antranilic diazotat cu acidul G.

Maximele de absorbţie (curbele de culoare) (fig. 2) au fost determinate folosind soluţiile colorate obţinute prin cuplarea acidului G şi BON cu acidul antranilic pus în libertate din antranilatul de plumb. Pe baza datelor menţionate s-au efectuat o serie de dozări de plumb cu cantităţi care au variat de la 10 la 200 μg calculîndu-se dispersia de selecţie s^2, eroarea medie patratică s a unei determinări şi eroarea medie patratică $s_{\bar{x}}$ a mediei de selecţie (tabela 1 şi 2).

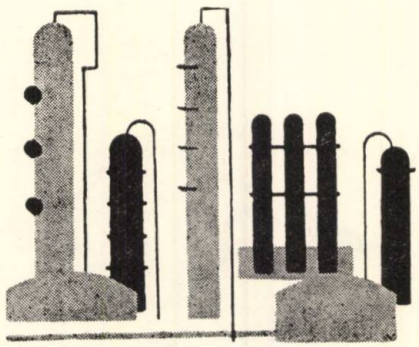
Conform rezultatelor obţinute, utilizînd pentru dozarea plumbului coloranţii azoici menţionaţi, se constată că este mai avantajoasă cuplarea acidului antranilic cu BON, colorantul obţinut avînd intensitate de culoare cu mult mai mare, ceea ce permite extinderea metodei pentru determinarea fracţiunilor de microgram.

Tabela 2

DOZAREA COLORIMETRICĂ A Pb CU ACIDUL ANTRANILIC DIAZOTAT ŞI CUPLAT CU ACIDUL G

Nr. crt.	Probe ml. Sol. Pb. luat în analiză 1 mg/ml.	Dozări izolate $E^{0,5cm}_{S_{43}}$	Dozări izolate μg/ml	Media dozărilor μg/ml	Abaterea de la valoarea medie $(x - x_i)$	Eroarea medie patratică a mediei de selecţie S_x	Eroarea medie patratică a unei dozări izolate S	Dispersia de selecţie S^2
1	0,5	0,110	10	9,5	0,5	0,47	0,63	0,40
	0,5	0,105	9,5		0			
	0,5	0,100	9,1		0,4			
2	1	0,180	21	20	1	1	1,71	3
	1	0,170	19		1			
	1	0,175	20		0			
	1	0,180	21		1			
3	3	0,590	58	58	0	0,5	1	1
	3	0,600	59		1			
	3	0,595	58		0			
	3	0,590	58		0			
4	9	0,845	182	181	1	1	2	4
	9	0,840	180		1			
	9	0,850	182		1			
	9	0,845	182		1			
5	10	0,935	198	199	1	1,1	2,1	4,5
	10	0,940	200		1			
	10	0,935	198		1			

1. Sandell, E. B. Colorimetric Determination of Traces of Metals ed. II-a 1950.
2. Funk, H. şi Romer, F. În: Z. Anal. Chem. **101**, 1935, p. 85.
3. Welcher, F. J. Organic Analytical Reagents. II, D. van Nostrand Comp., Inc., New York, London, Toronto 1948.
4. Majundar, A. K. şi Savariar, C. P. În: Anal. Chim. Acta, 21, 1959, p. 27—52.
5. Croitoru, V. Contribuţii la chimia analitică a Pd (lucrare de dizertaţie), 1967.
6. Armeanu, V. şi Costinescu, P. În: Rev. Chim. **11**, nr. 6, 1960.



NOUTĂȚI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE

UN PROCEDEU DIFERIT DE FABRICARE A UREEI ESTE CEL DENUMIT CPI, CARE SE APLICĂ ÎN CÎTEVA INSTALAȚII INDUSTRIALE.

Principalele caracteristici ale acestuia sînt următoarele:

— Reactoarele sînt protejate împotriva coroziunii cu o căptușeală de zirconiu, spre deosebire de celelalte procedee care utilizează pentru aceleași scopuri reactoare căptușite cu plumb, argint, oțel Cr-Ni, iar ca inhibitor, oxigen 0,1—3% vol.

— Utilizarea zirconiului elimină utilizarea oxigenului și permite ridicarea temperaturii de sinteză pînă la 193—232°C, corespunzător la aceasta crescînd conversia de la 65—70% la 80—85%.

— Nu se folosește recircularea carbamatului, acesta descompunîndu-se în CO_2 care este fixat în monoetanolamină, iar amoniacul pur este reintrodus în reactor (raportul NH_3: CO_2 între 4:1 și 4,5:1 la 205°C și 280 kg/cm²).

Produsul finit conține sub 0,7% biuret și circa 0,20% apă.

Instalațiile care funcționează pe baza acestui procedeu intră în regim normal în numai 30—60 min față de 12—18 ore, timp necesar celor care utilizează recircularea carbamatului.

★

ÎN JAPONIA PENTRU VALORIFICAREA INTEGRALĂ A CENUȘILOR DE PIRITĂ S-A TRECUT PE SCARĂ INDUSTRIALĂ LA APLICAREA UNUI NOU PROCEDEU care permite recuperarea atît a fierului sub formă de hematit, cît și a celorlalte metale neferoase și prețioase.

Instalația industrială are o capacitate de 20 000 t/lună pelete de hematit pentru utilizare în furnalul înalt.

Se pornește de la un concentrat cu următoarea compoziție:

Fe:	42,8—44%	As:	0,050—0,110%
S:	48,0—50%	$BaSO_4$:	0,5 —1%
Cu:	0,25—0,37%	Au:	0,20 —0,82 g/t
Pb:	0,01—0,12%	Ag:	5,0 —30 g/t
Zn:	0,07—0,55%		

Concentratul de pirită amestecat cu 20% cenușă și o cantitate redusă de sulfat feros este supus unei prăjiri oxidante la peste 900°C în cuptoare cu pat fluidizat. Rezultă gaze cu circa 12% SO_2, care sînt convertite în acid sulfuric într-o instalație cu o capacitate de 20 000 t/lună.

Cenușile se răcesc la 300°C, se umezesc cu o soluție de clorură de calciu, se peletizează la dimensiuni de 12—15 mm și se ard într-o atmosferă oxidantă în cuptoare rotative la 1 250°C. Clorurile de Au, Ag, Cu, Zn, Pb și Bi se vaporizează. Gazele sînt captate în apă, din soluție recuperîndu-se cementul de cupru cu ajutorul șpanului de fier (70% Cu). Șlamul care se obține la un decantor conține metalele nobile Au și Ag.

Din cuptorul rotativ se obțin pelete de hematit cu un conținut de 61—62% Fe, care se livrează siderurgiei.

★

CEA MAI MARE UZINĂ DE LACURI ȘI VOPSELE DIN R. P. POLONĂ SE VA CONSTRUI LA WLOCAWEK, EA URMÎND SĂ AIBĂ O CAPACITATE DE 10 000 T/AN.

În profilul noii unități vor intra, în afară de rășinile sintetice și sortimentele cunoscute de lacuri și vopsele, și tipurile speciale pentru automobile, electrotehnică, mobilă și construcții, volumul livrărilor urmînd a reprezenta jumătate din producția actuală. Uzina urmează a intra în funcțiune în 1969.

CEREREA CRESCÎNDĂ DE ZIRCONIU A FĂCUT CA ÎN ULTIMUL TIMP O SERIE DE INSTALAȚII SĂ INTRE ÎN FUNCȚIUNE.

În S.U.A., două din cele mai mari firme producătoare își vor extinde capacitatea de producție, urmînd să producă pînă la 1 133 t/an.

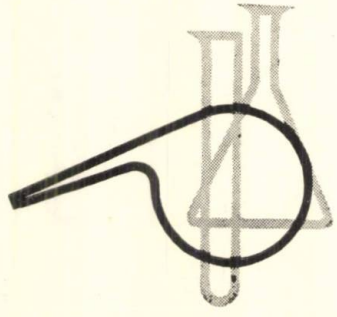
Cele mai importante utilizări ale zirconiului sînt în domeniul energiei nucleare, pentru acoperirea barelor de uraniu în reactoare, la fabricarea becurilor pentru lămpile blitz ale fotografilor și, în mai mică măsură, la construcția de utilaj chimic care lucrează în mediu corosiv. O centrală electrică nucleară de 800 MW folosește circa 29 t țevi din aliaj de zirconiu.

Cel mai mare avantaj al acestui metal îl constituie faptul că rezistă la un mediu ambiant de aburi cu o temperatură de 315°C și că are o „secțiune eficace" mică la neutroni termici, ceea ce le permite să treacă prin el.

Intensitatea luminii produsă de becurile „blitz" cu folie de zirconiu este mult mai mare decît cea produsă de foliile de aluminiu sau de magneziu, ceea ce permite utilizarea cu succes la construcția becurilor mici cubice.

Materiile prime pentru fabricarea zirconiului sînt bioxidul și silicatul de zirconiu, care se obțin ca produse secundare la exploatarea zăcămintelor de titan.

Minereul se tratează cu cocs într-un cuptor electric, obținîndu-se carbura, care se clorurează în continuare. Impuritatea principală—hafniul—se elimină din soluția de cloruri prin extracția lichid — lichid. Zirconiul se precipită ca oxid, care este trecut din nou în clorură, din care cu ajutorul magneziului se reduce la burete spongios. Acesta se purifică în vid și se trece în lingouri.



Cronică

Federaţia Mondială a Organizaţiilor de Ingineri

În Palatul UNESCO, de la Paris, s-au desfăşurat între 4 şi 7 martie 1968 lucrările Conferinţei de constituire şi prima Adunare generală a Federaţiei Mondiale a Organizaţiilor de Ingineri (FMOI).

O activitate pregătitoare de peste doi ani cu sprijinul Departamentului pentru studii, cercetare şi formare a cadrelor din UNESCO, a permis delegaţiilor celor 61 organizaţii naţionale şi 5 organizaţii regionale de ingineri care au participat * să pună bazele Federaţiei.

Federaţia are drept scop să contribuie la progresul profesiunii de inginer în interesul general şi să exprime punctul de vedere în chestiuni în care o poziţie colectivă este posibilă. Ea îşi propune să încurajeze schimbul de informaţii şi să înlesnească cooperarea organizaţiilor de ingineri atît între ele, cît şi cu organizaţiile din alte domenii cu care organizaţiile inginereşti au contingenţă. Pentru a atinge aceste obiective, Federaţia va organiza reuniuni, va încuraja activitatea organizaţiilor naţionale şi regionale inginereşti, va facilita schimbul de informaţii între ele, va studia proiecte speciale privind probleme care interesează asociaţiile membre şi va favoriza cooperarea cu organizaţii guvernamentale şi neguvernamentale.

După adoptarea statutului provizoriu, adunarea generală a examinat unele probleme de interes general care să stea la baza programului viitor de activitate. Un loc central l-a ocupat problema formării şi perfecţionării profesionale a inginerilor. A reieşit că activitatea desfăşurată în domeniu în diferite ţări şi pe plan regional constituie premize valoroase pentru cunoaşterea şi înţelegerea reciprocă a metodelor, nivelelor de formare şi calificare. Un comitet de experţi urmează a se constitui în vederea studierii şi valorificării experienţei existente atît la organizaţiile naţionale şi regionale de ingineri, cît şi la unele organizaţii internaţionale specializate. Studiul va cuprinde şi zona încă insuficient studiată a preocupărilor pentru pregătirea tehnicienilor, pornind chiar de la definirea exactă a sferei noţiunii de tehnician, a atribuţiilor ce le revin în diferite ţări, astfel încît aportul lor în producţie să fie cît mai eficient.

Au fost examinate implicaţiile creşterii vertiginoase a volumului de literatură tehnică asupra metodologiei de cercetare şi valorificare a documentării. Un comitet de experţi va fi chemat să studieze posibilităţile de coordonare a activităţii de documentare din ţările care folosesc în acest scop calculatoarele, în vederea universalizării schimburilor, ţinînd totodată seama de cerinţele cadrelor tehnice din ţările nedotate încă cu aparatură modernă.

Pentru a răspunde cît mai bine sarcinii sociale ce revine inginerilor în dezvoltarea economiei fiecărei ţări în pas cu tehnica modernă, s-a propus ca în programul de activitate al FMOI să fie cuprinsă şi preocuparea pentru căile privind utilizarea operativă în practica inginerească a rezultatelor cercetării ştiinţifice.

Printre organizaţiile inginereşti care au constituit FMOI este şi Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din ţara noastră care a participat printr-o delegaţie formată din Dr. ing. Oliviu Rusu, vicepreşedinte al CNIT şi ing. Alexandru Teodoru, membru al CNIT.

Numeroase propuneri ale Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor exprimate în aceste probleme în cadrul dezbaterilor au obţinut consensul delegaţiilor prezente, ceea ce a determinat includerea lor în statutul şi rezoluţiile corespunzătoare ale conferinţei.

A fost ales Comitetul Executiv al FMOI sub conducerea Dr. Eric Choisy, inginer elveţian. Viitoarea Adunare generală va avea loc în octombrie 1969 la Beirut (Liban).

* FEANI (Federaţia europeană a asociaţiilor naţionale de ingineri).
UPADI (Uniunea Panamericană de ingineri).
CEC (Conferinţa asociaţiilor de ingineri din Commonwealth).
EUSEC (Conferinţa societăţilor de ingineri din Europa occidentală şi SUA).
Federaţia inginerilor arabi.

Conferinţa republicană de chimie fizică generală şi aplicată

Prima Conferinţă republicană de chimie fizică generală şi aplicată va avea loc la Bucureşti, între 2 şi 5 septembrie 1968, sub auspiciile instituţiilor: Consiliul Naţional al Cercetării Ştiinţifice, Academia Republicii Socialiste România, Ministerul Învăţămîntului, Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Metalurgiei, Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor.

Conferinţa are o tematică astfel formulată încît să cuprindă un domeniu cît mai larg al chimiei fizice generale şi aplicate. Ea se va desfăşura în următoarele secţii de lucru:

Secţia I. Legătura chimică. Teoria cuantică a legăturii chimice. Structura moleculară (în lumina proprietăţilor electrice, magnetice şi electromagnetice ale moleculelor). Structura moleculară şi productivitatea chimică.

Secţia a II-a. Cinetica stărilor de agregare. Fenomene de transport. Cinetica chimică. Cataliza. Dimensionarea reactoarelor industriale după cinetica reacţiilor (în sisteme omogene şi eterogene). Fotochimie. Chimie radiantă şi aplicaţii industriale.

Secţia a III-a. Termodinamică. Termochimie. Termodinamica randamentelor de reacţie. Termodinamica proceselor metalurgice. Termodinamica statistică.

Secţia a IV-a. Electrochimie. Soluţii de electroliţi. Lichide ionice (săruri topite). Procese de electrod. Sinteză şi tehnologie electrochimică şi electrometalurgică. Coroziune. Combaterea coroziunii.

Secţia a V-a. Inginerie chimică. Transfer de masă şi căldură. Efectul fenomenelor superficiale asupra transferului de masă. Cinetica proceselor unitare (rectificare, absorbţie, adsorbţie, extracţie, uscare, schimb ionic etc.). Hidrodinamica fizico-chimică.

Secţia a VI-a. Analiza fizico-chimică. Controlul fizico-chimic în tehnologia chimică. Automatizarea analizei şi controlului fizico-chimic.

Corespondenţa cu privire la această manifestare va fi adresată Comitetului de organizare a Conferinţei de chimie fizică, Str. Dumbrava Roşie, nr. 23, Bucureşti.

Din activitatea secţiei de chimie CNIT

Constituirea comisiei de specialitate de chimie analitică. În ziua de 13 februarie 1968 s-a ţinut, cu participarea specialiştilor din învăţămîntul superior, industrie, institute de cercetare şi organe centrale, şedinţa de constituire a comisiei de specialitate pentru chimie analitică.

Discuţiile purtate cu această ocazie au evidenţiat rolul chimiei analitice în industria chimică în care toate fazele, începînd de la materia primă pînă la produsul finit, necesită un control analitic. Preocupări similare se regăsesc şi în multe alte ramuri industriale, la care analitica constitue de asemenea un ajutor de bază al producţiei. S-au relevat şi unele greutăţi de ordin organizatoric şi material care au dus la un decalaj între dezvoltarea şi dotarea tehnologiei chimice faţă de cea a chimiei analitice, căreia, în condiţiile organizării ştiinţifice a producţiei, i se cere foarte insistent asigurarea ridicării gradului de operativitate pentru a accelera posibilităţile de intervenire pe flux, în vederea remedierii eventualelor deficienţe. Se cer metode moderne care, pe lîngă precizie şi rapiditate, să asigure şi o productivitate ridicată a muncii de control. Aceste metode vor trebui să se regăsească şi în standarde, asigurîndu-se astfel generalizarea lor.

Comisia, în planul ei de muncă pe anul 1968 şi-a fixat pe lîngă obiectivul principal organizarea consfătuirii pe ţară a chimiştilor analişti, şi studierea unor probleme actuale pentru intensificarea preocupărilor de îmbunătăţire a activităţii în acest domeniu al ştiinţelor chimice.

În preocupările de viitor ale comisiei figurează, între altele, insistarea asupra creării unei opinii noi privind utilizarea metodelor fizico-chimice moderne prin continuarea tradiţiei şcolii vechi româneşti de chimie analitică şi realizarea unei „punţi de legătură" între industrie şi institutele de învăţămînt superior în vederea rezolvării în comun a problemelor care se ivesc. De asemenea, în colaborare cu organele administrative de resort, perfecţionarea cadrelor din industrie în folosirea aparaturii existente şi extinderea gamei de utilizare a acestora, precum şi studierea posibilităţilor privind lărgirea şi îmbunătăţirea producţiei de reactivi. Crearea unor cercuri locale în centrele universitare, care să activeze în spiritul acestor linii directoare, va contribui hotărîtor la atingerea scopului fixat.

În vederea cuprinderii cît mai complete a aspectelor legate de această specialitate şi asigurarea participării cadrelor de analişti din toate ramurile, comisia aşteaptă propuneri şi sugestii pentru definitivarea planului de muncă *.

* Pe adresa: Consiliul naţional al inginerilor şi tehnicienilor. Secţia chimie. Calea Victoriei 118. Bucureşti.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Evoluția producției de carbid pe plan mondial este determinată în principal de evoluția principalului consumator de carbid și anume acetilena. În timp ce pînă acum un sfert de secol toată acetilena obținută provenea din carbid, în ultimii ani prin punerea la punct a procedeelor de piroliză și oxidare parțială a hidrocarburilor, o cantitate tot mai mare de acetilenă se obține din materii prime petrochimice. În plus, principalii consumatori de acetilenă și anume clorura de vinil și acetaldehida s-au orientat în ultimul timp spre etilenă, iar acrilonitrilul spre propilenă, așa încît carbidul, ca materie primă de bază în această linie de chimizare, are perspective limitate. Faptul că producția de carbid nu s-a redus în ultimii ani și că în perioada 1962—1966 s-au construit 11 noi uzine de carbid, dintre care patru în Europa, se datorește nu tendinței industriei de sinteză organică de revenire la acetilena din carbid, ci creșterii consumului general de acetilenă și etilenă în asemenea proporție, încît și acetilena din carbid și-a găsit debușeu. Astfel, numai la unul dintre consumatorii de acetilenă, clorura de polivinil, producția pe plan mondial a crescut de la 600 000 t în 1955 la peste 3 mil. t în 1964, adică de 5 ori.

La nivelul anului 1965, din producția mondială de carbid estimată la 8 mil. t, 15% a fost destinată fabricării cianamidei, 20% sudurii și tăierii metalelor și circa 65% fabricării acetilenei pentru sinteze organice.

Consumurile specifice de materii prime și utilități pentru obținerea unei tone de carbid într-o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an sînt următoarele:

Var, t	1,6
Cocs, t	0,73
Energie electrică, kWh	3 900
Apă, m³	100

Investiția specifică a unei instalații pentru fabricarea carbidului cuprinzînd și instalațiile aferente pentru fabricarea varului necesar, variază de la 175 dolari/t pentru o instalație cu o capacitate de producție de 20 000 t/an carbid, la 132 dolari/t pentru o capacitate de producție de 50 000 t/an și respectiv la 108 dolari/t pentru o capacitate de producție de 100 000 t/an. Pentru o instalație de 200 000 t/an carbid se apreciază că investiția specifică scade la 90 dolari/t.

În țările din vestul Europei se prevede o creștere a consumului de acetilenă cu un indice mediu anual de 4,7% pînă în 1978 și de 5,4% pînă în anul 1975, așa încît indicele de creștere al producției de carbid nu poate depăși aceste valori în perioada menționată.

R. Rickles: Future Europ. Chem. Growth Patterns.

Etilena, cea mai simplă hidrocarbură nesaturată, a cunoscut în ultimul deceniu domenii de utilizare atît de importante, cît deține acum poziția de materie primă de bază în industria organică, așa cum în vechea industrie anorganică a deținut-o acidul sulfuric. Ritmul de creștere a producției și capacităților instalațiilor au crescut într-o asemenea măsură, încît analizele recente cu privire la problemele care se pun din punct de vedere al proiectării, al execuției utilajelor și al montajului acestora, precum și al punerii în funcțiune a noilor instalații gigant sînt exemplificate pe noile instalații de piroliză. Această situație este pe deplin justificată, întrucît capacitățile uzuale ale unor astfel de instalații au crescut de la 10 000—15 000 t/an în 1950 la 300 000—400 000 t/an în 1967. La nivelul anului 1964, producția mondială de etilenă a atins circa 11 mil.t, din care 32,6% a fost utilizată la obținerea polietilenei, 14,2% la obținerea etilenoxidului, 3,7% la obținerea dicloretanului, 1,3% la obținerea clorurii de vinil, 6,7% la obținerea stirenului, 6,4% la obținerea etanolului, 2,5% la obținerea de alcooli superiori, 3,5% la obținerea de acetaldehidă și 29,4% la obținerea elastomerilor și a altor produse nenominalizate, ca etilenglicolul, propanolul etc. La nivelul anului 1970, producția de etilenă va atinge, pe baza investițiilor în curs de realizare, 1,6 mil. t în Anglia, 2,9 mil. t în R. F. a Germaniei, 3,3 mil. t în Japonia, peste 10 mil. t în S.U.A., 1,2 mil. t în Franța, 0,9 mil. t în Olanda 0,8 mil. t în Italia. Deși pînă în anul 1960 Anglia a deținut locul al doilea în lume în ceea ce privește producția de etilenă, creșterea explosivă a industriei petrochimice japoneze, care s-a dezvoltat în mod exclusiv cu țiței importat, precum și cea a industriei petrochimice din R. F. a Germaniei a dus la situația ca atît în prezent, cît și în anii următori, Anglia să ocupe locul al doilea în Europa și respectiv locul al patrulea în lume, în ceea ce privește producția de etilenă, cu toate că în perioada 1968—1970 se prevede sporirea capacității de producție cu 700 000 t/an. Aceste creșteri remarcabile chiar pentru țări cu o industrie chimică dezvoltată sînt determinate de faptul că etilena a devenit o materie primă ieftină pentru clorura de vinil, stiren, acetaldehidă, alcooli superiori, solvenți etc. înlocuind alte materii prime mai costisitoare, ca acetilena și produsele de oxosinteză. Gazele de rafinării au constituit inițial materia primă de bază pentru obținerea etilenei. La acestea s-au adăugat în S.U.A. etanul și propanul provenite din gazele naturale. Țările din vestul Europei, lipsite pînă în prezent de asemenea surse, au recurs la piroliza benzinei ușoare. Descoperirea unor zăcăminte noi de gaze naturale în Olanda, Marea Nordului, Franța și R. F. a Germaniei fac posibilă realizarea în perspectivă a unor instalații de piroliză a etanului și propanului separat din acestea. Prin piroliza etanului se obține un amestec conținînd 80% etilenă, 6,5% propilenă și olefine superioare, 12% gaze reziduale și 1,5% pierderi, iar prin piroliza propanului se obține 43% etilenă, 14% propilenă, 14,5% butan și hidrocarburi superioare, 27% gaze reziduale și 1,5% pierderi. În aceea ce privește compoziția gazelor rezultate prin piroliza benzinei ușoare, aceasta depinde atît de proporția dintre hidrocarburile parafinice, naftenice și aromatice din benzină, cît și de condițiile în care decurge piroliza. În instalațiile moderne se consideră uzuală obținerea etilenei de 25% gr, în condiții de piroliză blîndă. Pe măsură ce condițiile de piroliză sînt mai severe, procentul de etilenă crește pînă la 36% cu scăderea procentului de propilenă de la 17,5 la 12,6% și a celui de butadienă de la 4,7 la 3,4%. Tendințe de scădere similare se manifestă și în ceea ce privește procentul de izobutilene și de butene, așa încît alegerea condițiilor de piroliză optime depinde de necesarul de propilenă și de butadienă, care se obține o dată cu aceasta. În tabela 1 se indică randamentele în olefine obținute în funcție de condițiile de cracare în procedeele convenționale și în procedeul Triolefin, pus la punct de Phillips Petroleum.

Tabela 1

Produse	Condiții de cracare					
	blînde		obișnuite		severe	
	procedeu convențional	procedeu Triolefin	procedeu convențional	procedeu Triolefin	procedeu convențional	procedeu Triolefin
Metan	13,6	16,3	17,1	19,4	20,8	22,7
Etilenă	26,0	34,9	33,1	40,5	36,4	42,7
Propilenă	17,5	—	14,7	—	12,6	—
Propan	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0	1,0
Izobutilene	4,0	4,0	3,2	3,2	2,3	2,3
Butene	3,5	—	2,9	—	2,1	—
Butadienă	4,7	10,9	3,8	9,0	3,4	7,7
Butani	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3
C_5 și superioare	29,1	32,3	23,8	26,5	21,1	23,3
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

În ceea ce privește efortul de investiții al instalațiilor pentru obținerea etilenei este de semnalat faptul că valoarea exponentului cu care crește acesta în funcție de creșterea capacității și care este în medie de 0,6 pe ansamblul industriei chimice, în cazul de față trebuie considerat 0,7 datorită multiplicării utilajelor din secția de piroliză. Cuptoarele de cracare au o capacitate limitată de circa 15 000 t/an și ca atare, valoarea exponentului de creștere a investiției în funcție de creșterea capacității secției de piroliză este unitar, el devenind subunitar, respectiv 0,7, ca urmare a unei valori mai mici a acestui exponent în celelalte secții ale instalației.

În tabela 2 se indică consumul de utilități necesar, în cazul folosirii unor cuptoare de piroliză Lurgi cu nisip, în funcție de compoziția materiei prime, exprimat pe tona de olefine $C_2 - C_4$.

Tabela 2

Utilități	Hidrocarburi inferioare	Hidrocarburi superioare
Combustibil, t	0,3	0,45
Energie electrică, kWh	70	120
Aburi, t	0,4	1,5
Apă de răcire m^3	60	100
Nisip (0,4—1,2 mm), kg	80	100

Prețul de cost al etilenei rezultate sau mai bine spus criteriile care stau la baza stabilirii prețului celorlalte subproduse rezultate prin procesul de piroliză o dată cu aceasta, constituie o problemă mult disputată în publicațiile de specialitate. Pornind de la ipoteza următoarelor prețuri din Anglia pentru materii prime și subproduse, în cazul folosirii ca materie primă, a unei benzine grele, în condiții de piroliză severă și cu un randament de 34,5% în etilenă, prețul de cost rezultă din tabela 3.

Tabela 3

Produse	Greutate rezultată, %	t/t de etilenă	Valoare, lire/t	Valoare, lire/t etilenă
Gaze reziduale	17,8	0,51	8	4,08
Fracțiune C_3,C_4	27,2	0,78	23	17,94
Benzină cracată	18,2	0,55	14	7,70
Combustibil	2,2	0,06	6	0,36
Etilenă	34,5	1,00	—	—
Total	100,0	2,9	—	30,08

Tabela 4

Elemente de cost	Costuri unitare, lire	Costuri anuale, lire
Materia primă (net)	4,72	2 124 000
Produse auxiliare	1,00	450 000
Utilități	7,56	3 402 000
Manoperă, cheltuieli de întreținere	1,25	562 500
Asigurări	0,2	90 000
Total cheltuieli directe		6 628 500 respectiv 14,73 lire/t
Beneficiu 25% din valoarea investiției		3 700 000 respectiv 8,22 lire/t
Cheltuieli indirecte		925 000 respectiv 2,05 lire/t
Preț total de vînzare		25,00 lire/t etilenă

La un consum specific de 2,9 t benzină a 12 lire/t, materia primă revine la 34,8 lire/t de etilenă din care, dacă se scad 30,08 lire/t produsele valorificate în ipoteza menționată, rezultă că prețul de cost al materiei prime pe tona de etilenă este de 4,72 lire.

Se menționează că aceste prețuri se bazează pe ipoteza următoarelor prețuri pentru monomeri: propilena 18 lire/t, butadiena, 40 lire/t și butenele 26 lire/t.

În această ipoteză, pentru o instalație de 450 000 t/an etilenă, a cărei valoare de investiții este apreciată la 14,8 mil. lire, structura prețului de vînzare al tonei de etilenă este dată în tabela 4.

Analiza de preț de vînzare menționată este concludentă numai în cazul Angliei, datorită pe de o parte faptului că țițeiul provine din import, iar pe de altă parte datorită costului utilităților care este specific unei regiuni anumite. Prețul de vînzare rezultat prin calcul coincide cu cel practicat pe piața engleză într-o conjunctură normală de aprovizionare cu țiței. În perspectivă, evoluția prețului etilenei este determinată într-o măsură mai mare de evoluția prețului celorlalte subproduse care rezultă prin piroliză, decît de evoluția unor tehnologii. În condițiile tehnologiilor și prețurilor actuale ale materiilor prime petroliere și ale monomerilor se întrevede următoarea dinamică de consum la nivelul anilor 1970 și 1975, în mii t/an, în comparație cu anul 1964, pentru țările din vestul Europei (tabela 5).

Tabela 5

Consumatori	1964	1970	1975	Creștere anuală, %	
				1970	1975
Polietilenă	700	1 414	1 919	12,7	9,6
Etilenoxid	296	395	475	4,8	4,5
Stiren	142	250	315	9,8	7,5
Clorură de vinil	130	460	640	23,5	15,8
Etanol	55	65	75	2,8	2,8
Acetaldehidă	98	145	165	6,5	6,0
Clorură de etil	15	16	17	1,0	1,0
Hidrocarburi clorurate	13	15	15	2,5	1,2
Alcooli Alfol	15	40	70	17,8	15
Cauciuc EPT	3	25	100	41,0	36,0
Acetat de vinil	0	25	45	—	—
Alți consumatori	7	5	5	negativ	negativ
Total	1 474	2 855	3 860	11,6	9,2

Din tabela 5 rezultă că la nivelul anilor 1970 și 1975, printre consumatorii principali de etilenă locul întîi îl ocupă polietilena urmată de clorura de vinil și de etilenoxid.

CPE 2/1968; R. Rickles: Future Europ. Chem. Grouth Patteros.

În proiectarea și construcția reactoarelor folosite în industria chimică au apărut în ultimii ani o serie de probleme noi legate de necesitatea realizării unor utilaje de capacități cît mai mari, în vederea obținerii unor investiții specifice din ce în ce mai reduse. La creșterea capacității reactoarelor trebuie să se mențină un raport constant între debitele

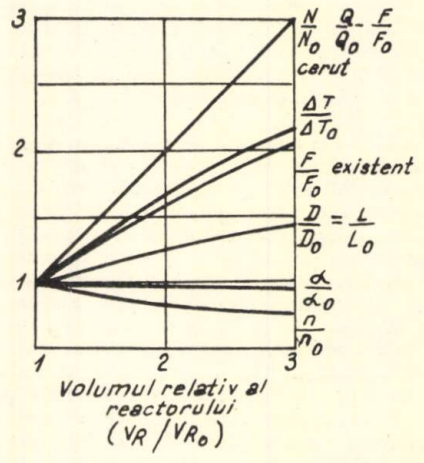


Fig. 1.

reactanţilor, durata de contact dintre aceştia şi cantitatea de căldură ce trebuie cedată sau preluată din masa de reacţie. În figura 1 se indică variaţia parametrilor unui reactor prevăzut cu dispozitiv de amestecare în cazul creşterii capacităţii reactorului cu menţinerea formei acestuia şi a producţiei pe unitatea de volum. La aceste tipuri de reactoare folosite uzual în procesele de polimerizare, prin creşterea capacităţii lor cu menţiunerea formei geometrice, capacitatea de amestecare N trebuie să crească proporţional cu volumul reactorului V_R. În realitate, viteza dispozitivului de amestecare n scade cu creşterea capacităţii reactorului. Cantitatea de căldură de reacţie Q care trebuie preluată prin mantaua reactorului crescînd proporţional cu volumul acestuia, suprafaţa de transfer de căldură trebuie să crească în aceeaşi măsură dacă diferenţa de temperatură ΔT între mediul de răcire şi masa de reacţie se menţine constantă. Cum însă practic, suprafaţa de schimb de căldură nu poate creşte în aceeaşi proporţie cu cea a volumului reactorului, la proiectarea unor astfel de reactoare trebuie luate o serie de măsuri suplimentare ca: creşterea diferenţei de temperatură ΔT, introducerea unor suprafeţe de răcire F suplimentare, creşterea vitezei amestecătorului n cu efect direct asupra creşterii coeficientului de schimb de căldură α şi în final, modificarea formei reactorului în sensul alungirii acestuia în măsura în care acesta nu modifică raportul dintre debitele reactanţilor şi durata de contact dintre aceştia.

Factorul cel mai important care trebuie avut în vedere la proiectarea reactoarelor de capacitate mare îl constituie găsirea soluţiilor celor mai adecvate pentru preluarea căldurii de reacţie. De la caz la caz, în afara epuizării tuturor posibilităţilor directe, se pot folosi schimbătoare de căldură interioare sau exterioare. Realizarea de reactoare cu capacităţi de producţie din ce în ce mai mari, în care raportul dintre diametru şi înălţimea reactorului nu se menţine constant, constituie o a treia posibilitate de trecere la capacităţi mai mari.

În acest caz trebuie să se ţină seama de implicaţiile pe care le aduce modificarea raportului dintre diametru şi înălţime şi care în cele două cazuri extreme, sînt următoarele:

— în cazul alungirii reactoarelor cu menţinerea constantă a diametrului, creşte debitul reactanţilor şi suprafaţa de schimb de căldură în mod proporţional, aşa încît problema preluării căldurii de reacţie nu mai prezintă dificultăţi. Singurul dezavantaj al acestei soluţii constă din creşterea pierderilor de presiune ca urmare a creşterii coloanei de lichid din reactor, dezavantaj care se soluţionează prin utilizarea unor pompe acţionate de motoare mai puternice;

— în cazul menţinerii constante a înălţimii reactoarelor, creşterea capacităţii acestora făcîndu-se pe seama creşterii diametrului, pierderea de presiune se menţine constantă.

În schimb, preluarea căldurii nu se poate realiza decît în condiţii limitate. Acest mare dezavantaj face ca majoritatea proiectanţilor să recurgă atunci cînd menţinerea formei reactorului la trecerea la o capacitate mai mare, nu este posibilă, la alungirea acestuia.

Trecerea la realizarea de reactoare de capacităţi mari de ordinul a 20—60 m³ ridică şi din punct de vedere constructiv o serie de probleme de ordin tehnic şi economic. Dimensionarea de rezistenţă a reactoarelor se face în conformitate cu prescripţiile codurilor aplicate în ţara respectivă. În general, presiunea maximă de lucru se calculează fie împărţind valoarea limitei de rupere a oţelului din care se execută reactorul la un coeficient de siguranţă care variază de obicei între 3 şi 4, sau împărţind valoarea tensiunii corespunzătoare unei alungiri de 0,2% la un coeficient de siguranţă de ordinul 1,5—1,6%.

În ţările în care se foloseşte ca bază de calcul, limita de rupere a oţelului s-a dezvoltat o producţie de oţeluri cu limite de rupere ridicate şi cu limite de curgere relativ scăzute, în timp ce în ţările în care limita de curgere constituie baza de calcul, s-a dezvoltat o producţie de oţeluri cu o limită de curgere şi o alungire mare. De cînd oţelurile de mare rezistenţă, călite în apă, nu mai prezintă siguranţa din punctul de vedere al rezistenţei la întindere, limita de curgere a acestor oţeluri fiind numai cu 10—20% sub limita de curgere, a apărut tendinţa de a se lua în calcul şi limita de rupere, luînd un coeficient de siguranţă de 2,35—2,7. În cazul presiunilor mari şi al unor medii corosive puternice, în construcţia reactoarelor se folosesc oţeluri placate, în care alegerea oţelului-suport prezintă o importanţă deosebită. Dacă se foloseşte ca bază de calcul limita de curgere, în ordine crescîndă a avantajelor economice se înscriu următoarele oţeluri: HI, HII, 17 Mn 4 şi oţeluri cu grăunte fin. Materialele de placare se selecţionează numai din punctul de vedere al rezistenţei la coroziune şi al sudabilităţii. Din acest punct de vedere în cazul oţelurilor inoxidabile sînt preferate oţelurile stabilizate cu niobiu sau titan.

În ultimul deceniu a luat o mare extindere utilizarea oţelurilor cu grăunte fin. În cazul reactoarelor a căror temperatură de funcţionare nu depăşeşte 350°C se folosesc oţeluri cu structură bainitică, cu o limită de curgere de 36—40 kgf/mm² la 350°C, oţelurile cu o limită de curgere de ordinul a 45 kgf/mm² fiind greu sudabile. În general, la oţelurile destinate construcţiei de reactoare, conţinutul în carbon este limitat sub 0,17% tocmai din motive de sudabilitate.

Peretele interior al reactorului, rezistent la coroziune, se poate realiza prin tehnologii diferite în funcţie de dimensiunile reactorului şi de grosimea peretelui de rezistenţă a acestuia. Pînă acum cîţiva ani, realizarea acestui strat se făcea în mod exclusiv prin placarea tablei din care se confecţiona reactorul, realizîndu-se table de bimetale care se prelucrau ulterior. Confecţionarea unor astfel de table constă din laminarea împreună la temperatura de 1 250°C a unui sandwich dublu alcătuit la exterior din cele două table ale oţelului de bază şi la interior din două table de oţel inoxidabil separate între ele cu un agent care să împiedice aderenţa. După laminarea acestui sandwich rezultă două table de bimetal cu stratul de oţel inoxidabil la interior. În ultimii ani, fără ca această metodă să fie abandonată, s-au pus în practică şi alte tehnologii de protecţie a reactoarelor cu metale sau aliaje rezistente la coroziune. Dintre acestea, cele mai răspîndite constau din depunerea pe peretele interior al reactorului gata confecţionat, a unui strat prin sudare cu un electrod confecţionat dintr-un oţel înalt aliat. Compoziţia electrodului trebuia astfel aleasă încît după sudare şi penetraţia elementelor de aliere în stratul-suport, stratul de suprafaţă depus să conţină elementul de aliere în proporţia stabilită. Această tehnologie deşi nu poate înlocui în toate cazurile pe cea menţionată anterior, cîştigă în ultimii ani un teren de aplicaţie din ce în ce mai larg, ca urmare a avantajelor economice pe care le prezintă. Necesitatea obţinerii unor oţeluri inoxidabile cu proprietăţi chimice şi mecanice cît mai bune, ca urmare a exigenţelor de temperatură, presiune şi mediu — impuse de industria chimică în continuă dezvoltare, a determinat extinderea activităţii de cercetare în acest domeniu în ultimii ani. Printre realizările recente mai importante, este de menţionat realizarea unei grupe noi de oţeluri inoxidabile superplastice a căror alungire la cald atinge 1 000 %, faţă de 50% cît este alungirea oţelurilor inoxidabile uzuale. Noile oţeluri, cu un grăunte fin şi cu un conţinut ridicat de nichel şi crom, prezintă la temperatura obişnuită proprietăţi mecanice superioare oţelurilor inoxidabile (limita de curgere de 50 kgf/mm²), paralel cu o foarte bună deformabilitate la cald. Este posibil ca noile oţeluri superplastice să genereze, la rîndul lor, noi tehnologii în realizarea reactoarelor.

*** Chem. Ind. 2—68; E.C.N. Large Plant Sup. 1968.

Cercetarea operaţională îşi găseşte în industria chimică un cîmp de aplicaţie din ce în ce mai larg. Ea constă din aplicarea principiilor ştiinţifice şi matematice la rezolvarea unor probleme de economie, de tehnologie şi de conducere a instalaţiilor industriale. Această nouă disciplină permite, prin folosirea calculatoarelor electronice cu o capacitate de memorare mare, realizarea unor dimensionări funcţionale ale instalaţiilor sau stabilirea condiţiilor optime de exploatare a acestora în situaţia în care metodele clasice de calcul şi intuiţia sau experienţa inginerilor nu pot găsi soluţii optime. Astfel, de exemplu, la compania Shell, în cursul punerii la punct a unui proces de hidroformilare pentru obţinerea alcoolilor primari, au apărut următoarele două alternative:

— folosirea unei instalaţii executate din oţel carbon care este atacată de catalizatori cu pierderi corespunzătoare;

— folosirea unei instalaţii executate din oţel inoxidabil, mai costisitoare însă care permite utilizarea unor concentraţii mari de catalizatori cu viteze de reacţie mai mari şi ca atare cu durate de contact mai mici.

După ce s-a întocmit modelarea ambelor variante, s-a elaborat programul maşinii de calcul care în acest caz cuprinde opt variabile independente (exemplu: temperatura, presiunea, concentraţia de catalizatori) şi peste 200 de parametri. Rezultatul obţinut chiar pe parcursul cercetării a permis o orientare corectă a lucrărilor de proiectare.

Modelarea procedeelor, respectiv exprimarea tuturor operaţiilor care intervin, în termeni matematici sau în formule constituie partea de concepţie cea mai importantă din cerce-

tarea operațională în procesele de optimizare evolutivă a proceselor, adică în stabilirea efectelor provocate de modificările sistematice ale unor parametri asupra randamentului și respectiv asupra prețului de cost.

Întocmirea unui model satisfăcător pentru un anumit procedeu, chiar după faza de laborator, permite efectuarea de calcule de optimizare pentru selecționarea celor mai bune condiții de experimentare în instalația-pilot. În general, în cercetarea modernă în domeniul chimiei aplicate experimentările în fază pilot se limitează, pentru scurtarea duratei cercetării și reducerii costului ei, numai la studierea acelor probleme care nu pot fi elucidate la nivel de laborator. Printre acestea trebuie menționate problemele legate de recircularea intensă a reactanților nereacționați, care pot duce la formarea unor produse secundare neidentificate în fază de laborator, cu toate implicațiile pe care acestea le pot aduce în impurificarea produselor finite și a catalizatorilor folosiți, la modificări de randamente sau la apariția unor noi procese de coroziune.

Alteori, modelarea s-a dovedit a fi deosebit de valoroasă chiar pe parcursul realizării instalațiilor. Astfel, în timpul montării unei instalații de polipropilenă la New Jersey — S.U.A., au apărut interesante unele sugestii cu privire la modificarea purității materiilor prime care ducea la efecte pozitive asupra rentabilității întregii instalații. Modificînd modelul inițial al instalației și programul calculatorului, s-au putut determina modificările optime atît în ceea ce privește calitatea materiilor prime cît și pe cele dimensionale ale reactorului. Aceste modificări aplicate înainte de punerea în funcțiune a instalației au dus la rezultatele determinate prin calcul pentru punerea în funcțiune a instalației.

În activitatea de proiectare, cercetarea operațională constituie un mijloc eficace, operativ și economic de dimensionare funcțională și mecanică a schimbătoarelor de căldură, a coloanelor de rectificare și a reactoarelor. Pentru proiectarea unei instalații întregi, cercetarea operațională permite în cazul folosirii aceluiași procedeu, optimizarea acesteia în funcție de anumite particularități specifice fiecărei instalații în parte. Astfel, procedeul Shell, de obținerea oxidului de etilenă prin oxidarea directă a etilenei, aplicat în ultimii zece ani în 15 instalații, cu o capacitate de producție totală de 620 000 t/an, prin stabilirea modelului procedeului aplicat și efectuarea calculelor în condițiile specifice de puritate, de materie primă, de capacitate de producție și de preț al materiei prime și al produsului finit, s-au determinat condițiile optime de exploatare, care sînt diferite în unele detalii, de la o instalație la alta, pentru fiecare instalație în parte. În sfîrșit, cea de a treia etapă în care modelarea deține un rol important în industria chimică o constituie exploatarea propriu-zisă a instalațiilor. În acest domeniu de activitate se poate vorbi de două tipuri de modele și anume de modelele de planificare și de modele de comandă. În timp ce cu ajutorul primelor se stabilesc condițiile de solicitare a instalației în funcție de posibilitățile de aprovizionare cu materii prime și de cele de plasare ale produselor finite, modelele de comandă sînt cele în care calculatoarele electronice iau hotărîri cu privire la funcționarea instalației între anumite limite considerate optime pentru anumiți parametri. Astfel de calculatoare care comandă singure instalațiile a început să fie utilizate în special în industria petrochimică în condiții în care metodele obișnuite de observație, prelevare de probe, efectuarea de analize și luarea unor decizii de modificare a unor parametri funcționali implică un circuit de timp îndelungat și uneori inoperant pentru producția a mai multor ore. Astfel, într-o instalație de polipropilenă în care determinarea distribuției greutății moleculare a polimerului realizat implică determinări de laborator, care consumau timp și luarea unor hotărîri ulterioare cu privire la reglarea instalației pentru modificarea acestei distribuții, cu ajutorul calculatorului în care cu ajutorul modelului stabilit se determină în funcție de parametrii dați în mod dinamic evoluția greutății moleculare, reglarea instalației se face automat. Printre parametrii care intră în calculul necesar unei astfel de reglări, de exemplu figurează temperatura aerului și viteza vîntului, care influențează pierderile de căldură, precum și alți parametri care aparent nu prezintă importanță. Cercetarea operațională și-a găsit aplicații interesante și în domeniul optimizării vînzărilor, a alegerii amplasamentului celui mai oportun pentru o nouă instalație, precum și în toate domeniile de activitate industrială și economică în care, pe baza unor elemente date, trebuie luată o hotărîre optimă. Nu trebuie însă să se creadă că cercetarea operațională va înlocui rațiunea, intuiția și inițiativa creatoare a oamenilor. Cercetarea operațională îi ajută pe aceștia să ia hotărîrile cele mai corecte, arătînd în fiecare ipoteză în parte, bazată pe intuiție, ce rezultate se vor obține, ea devenind astfel un mijloc ajutător prețios al atitudinii creatoare a omului.

* * * Chimie Ind. 2, 1968.

COMENTATOR

Încă în cursul anului 1967, la Combinatul chimic-Borzești au fost luate o serie de măsuri pentru asigurarea realizării integrale și în termen a sarcinilor cuprinse în planul pe anul 1968. Dintre acestea se amintesc: intrarea în funcțiune a instalației de acetilenă din carbid, montarea a două noi reactoare la secția clorură de vinil, instalarea unei noi coloane de regenerare a solventului la spălarea preliminară a acetilenei, punerea în funcțiune a morilor biconice de la instalația de condiționare, îmbunătățirea calității monoclorbenzenului. În continuare se urmărește, printre altele, extinderea capacității uzinei de sodă caustică, înlocuirea redresorilor de mercur cu redresori cu siliciu etc.

Ca urmare a înfăptuirii acestor măsuri se prevede ca, în anul 1968 combinatul să dea peste plan: 300 t de criptodin, 100 t insecticide condiționate, 40 t plastifianți. Colectivul combinatului s-a angajat să depășească planul producției globale și marfă în acest an, cu 5 mil. lei.

La Uzina chimică Pitești au început lucrările de construcție în vederea dublării capacității de producție. Aici se construiește o linie tehnologică care se compune dintr-o hală de compresoare suflante, o secție de reactoare, filtre și cicloane și o hală de granulare. Toate utilajele necesare punerii în funcțiune a celei de-a doua linii de fabricație a negrului de fum de înaltă rezistență la abraziune sînt asimilate în țara noastră. Noile capacități vor intra în funcțiune în trimestrul al treilea al anului viitor.

La Uzina de alumină din Oradea se execută lucrări de mărire a capacității la două noi obiective importante, prevăzute pentru cea de-a doua etapă de dezvoltare a uzinei: linia patra de descompunere și cea de-a cincea linie tehnologică a secției de evaporare. În trimestrul IV al acestui an, cînd se prevede intrarea în funcțiune a acestor construcții, capacitatea uzinei va atinge o producție anuală de 200 000 t alumină calcinată. Cu excepția cîtorva instalații de automatizare toate celelalte instalații destinate noilor capacități sînt proiectate și fabricate în țară.

INFORMAȚII ECONOMICE

În Libia, la Zuetina, este în construcție o fabrică de amoniac cu capacitatea de 1 200 t/zi. Aceasta costă circa 30 mil. lire sterline și folosește ca materie primă petrolul descoperit de curînd în această țară în cantități foarte mari.

★

În Franța la Feyzin este în funcțiune una din cele mai mari unități de cracare cu vapori, ce produce anual 300 000 t etilenă folosită la uzinele de materiale plastice de la Balan, Tavaux și Jarrie. Pentru a produce un echilibru între producție și consum s-a pus problema depozitării etilenei, care a fost realizată prin introducerea acesteia în cavități subterane formate prin dizolvarea dirijată a sării.

★

De curînd a fost semnat un contract între Uniunea Sovietică și firma UCB pentru construirea de către aceasta a unei fabrici ce va produce polimeri acrilici în emulsie și în soluție. Darea în funcțiune este prevăzută pentru începutul anului 1970. Sinteza, procedeul de fabricare, precum și tehnica de aplicare a polimerilor care sînt utilizați la tratarea textilelor, a azbocimentului, la fabricarea vopselelor, au fost puse la punct în laboratoarele de cercetare ale firmei belgiene.

★

De curînd a fost dat pe piața europeană un nou produs N-metilpirol (NMP) folosit pînă nu de mult ca antioxidant și inhibitor în reacțiile de condensare a solvenților cloruraţi utilizați la purificarea metalelor.
O dată cu fabricarea pe scară industrială s-au extins și domeniile de utilizare, cum ar fi industria farmaceutică, în sinteza organică în reacțiile de tip Diels-Alder modificate, ca stabilizatori ai eterglicolilor și ai carburanților motoarelor cu reacție.
Produsul se prezintă sub forma unui lichid galben, cu miros dezagreabil, puțin solubil în apă, practic solubil complet în alcool și eter, avînd o puritate de minimum 98,5%, apă 0,2% și mici cantități de diizopropilamină ca stabilizator.

★

În Israel, în apropierea localității Arad, se va construi în comun cu o firmă americană un mare complex de îngrășăminte ce va produce anual 160 000 t acid sulfuric și 45 000 t fosfat bicalcic. Investițiile se evaluează la 50 mil. dolari, fiecare partener contribuind cu 10 mil., restul provenind din împrumut. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1969.

★

Două mari societăți japoneze au hotărît să construiască în comun o mare uzină ce va produce 200 000 t/an benzen, a doua din lume ca mărime, în cadrul complexului petrochimic de la Mizushina. Construcția va fi gata în 1969, cînd va intra în exploatare. Datorită producției mari de benzen, prețul de cost va fi mult scăzut și anume va ajunge la 28 cenți kg.

★

De curînd au fost terminate cercetările privind recuperarea sulfului din ghips. O instalație cu capacitatea de 1000 t/zi este în curs de construcție în S.U.A. și va costa 27 mil. dolari. Modul de lucru nu a fost dezvăluit, dar s-a precizat că diferă mult de procedeul Frasch aplicat industrial în prezent. De asemenea se precizează că prețul de cost este competitiv cu cel al sulfului natural și mult mai mic decît cel obținut după alte procedee studiate care au consum mare de energie.

★

La Geismar (S.U.A.) a intrat în producție o instalație care va produce 16 000 t/an diizocianat de toluen, materie primă care împreună cu polieterii servește la fabricarea poliuretanilor. În cadrul aceluiași combinat este în construcție și o secție pentru fabricarea *p*-nitrofenolului, care va servi la sinteza insecticidelor etil- și metilparation. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1968.

★

În Olanda, la Geleen, au fost încheiate cu succes cercetările într-un pilot cu capacitatea de 20 t/zi, privind un nou procedeu de obținere a ureei. Acesta constă în stirparea produselor de reacție cu un amestec de CO_2 și NH_3 introdus în ciclul de fabricație.
Procedeul a fost verificat în instalația industrială de la Lagelscheim — Germania, cu capacitatea de 110 000 t/an și urmează a se generaliza și în alte unități.

★

În Japonia, într-o instalație-pilot, cu capacitatea de 10 t/an, a fost stabilit un procedeu de oxidare directă a propilenei în acid acrilic utilizînd un nou catalizator. Natura și condițiile de lucru ale acestuia nu au fost publicate, dar se știe că, datorită condițiilor avantajoase de lucru, prețul de cost al acidului acrilic este cu 30% mai mic decît în cazul obișnuit, cînd se pleacă de la acetilenă și alcool. O instalație cu capacitatea de 10 000 t/an este în curs de realizare.

★

Consumul mondial de produse ignifuge folosite la protejarea materialelor plastice a fost în 1966 de 45 000 t și a crescut în 1967 cu 10—12%. Dintre produsele mai importante utilizate în acest scop, oxidul de stibiu reprezintă 5 000 t anual, iar fosfatul de tricrezil 11 000 t/an.

★

În Polonia, în cadrul Combinatului de la Bydgoszcz a intrat în funcțiune o instalație semiindustrială care produce un nou tip de material plastic cunoscut sub numele de policarbonat, după un procedeu original.

★

Două mari orașe din S.U.A. vor experimenta la scară industrială procedeul Dow pentru tratarea apelor reziduale cu conținut de fosfați. Acesta constă din tratarea cu ioni metalici în vederea precipitării fosfaților sub formă insolubilă. După această conversie se adaugă un floculant, de exemplu, polimeri organici, pentru a grăbi precipitarea.

★

În Uniunea Sovietică a fost studiată o cale nouă de obținere a amoniacului la temperatura ambiantă și presiunea atmosferică. Procedeul se bazează pe cataliză moleculară omogenă și folosește pentru transformarea gazelor cu azot în amoniac drept catalizator biciclopentadienilbiclorură de titan în prezența etilmagneziului. Cercetările efectuate și în S.U.A. la Universitatea din Michigan au confirmat noua metodă, de data aceasta utilizînd biciclopentadienilhidrura de titan.

★

În Suedia este în construcție o instalație care va produce 8 000 t/an nitrilotriacetat-trisodic, destinat industriei detergenților, urmînd să înlocuiască tripolifosfatul de sodiu. Darea în funcțiune este prevăzută pentru anul 1968.

★

În S.U.A., a început construirea rezervoarelor pentru transportul pe apă la distanță mare a acidului superfosforic cu minimum 72%, obținut pe cale umedă. Containerul este prevăzut cu un sistem de încălzire pentru a putea menține temperatura produsului la 50—85°C, valoare optimă în ceea ce privește posibilitatea de manipulare a acestui acid. De asemenea tancurile sînt bine închise pentru a nu împiedica absorbția apei de către acidul superfosforic care este higroscopic și în consecință ar hidroliza. Capacitatea acestora este de 20—50 m^3.

★

Consumul mondial de TiO_2 a fost în 1967 de 1,5 mil. t, ceea ce reprezintă față de 1960 o creștere de 50%. Pentru 1970 se prevede un consum de 2 mil. t. O dată cu această creștere a avut loc și extinderea domeniilor de utilizare. Dacă la început se folosea numai la obținerea pigmenților și lacurilor, în momentul de față se utilizează în industria materialelor plastice, a cauciucului, fibrelor sintetice, ciment, linoleum etc. Cei 30 de mari producători mondiali oferă peste 360 calități de TiO_2.

★

În Polonia, la rafinăria de la Jedlicz, de curînd a fost dată în funcțiune prima instalație de obținere a pentanului, materie primă importantă în industria azotului și materialelor plastice.

CĂRȚI NOI

H. BERNATÉNÉ: **„Comment concevoir, réaliser et utiliser une documentation".** Ed. d'Organisation, Paris, 1964, 111 p., ed. IV-a

În această a IV-a ediție, autorul a prezentat noțiuni suplimentare (față de edițiile anterioare) asupra acestei importante și indispensabile probleme care este documentarea.
Peste tot se cheltuiesc sume importante pentru documentare și totuși rar se găsesc toate documentele relative fie la o tehnică, fie la un domeniu de activitate al cercetării sau industriei și aceasta în special din cauza lipsei mijloacelor suficiente, încît puține organizații pot să-și procure toate documentele care apar în lume.
Dacă știința documentării este de actualitate de cîțiva ani aceasta corespunde mai mult unei necesități decît unei mode.
Autorul consideră că documentarea este una dintre formele cele mai eficiente ale pregătirii lucrărilor; or, pentru a prevedea trebuie să știi și pentru a ști trebuie să te documentezi, se poate afirma că întîrzierea în unele tehnici este desigur consecința lipsei unei documentări sistematice.
În această scurtă lucrare (119 pagini) autorul face o serie de considerații asupra acestei importante tehnici, schițînd liniile mari, expunînd unele principii și exemple practice.
În finalul cărții, autorul reamintește „cadrul" general în care trebuie să fie concepută o documentație și dă o schemă a documentării așa cum o concepe: (în două faze: de acumulare a noțiunilor și de regăsire a noțiunilor).
Cartea cuprinde:

0. Bibliografie
1. Introducere:
a. Definiția și scopul documentării.
b. Scopul documentării.
c. Cine trebuie să se documenteze.
d. Pe ce plan trebuie să se facă documentarea?
2. Concepția intelectuală a documentării:
a. Principiile de bază ale clasificării.
b. Calitățile și defectele unui plan de clasificare.
c. Cîteva exemple:
— pentru probleme de organizare a muncii;
— pentru o revistă științifică tehnică;
— pentru industria cauciucului;
— pentru un director de uzină etc.
3. Realizarea materială a documentării:
a. Surse documentare.
b. Fixarea noțiunilor culese.
c. Păstrarea surselor.
d. Păstrarea noțiunilor (fișe, dosare, mijloace diverse).
e. Unde să se păstreze documentația?
4. Utilizarea practică a unei documentații:
a. De la idee la document.
b. Difuzarea noțiunilor (diferite tipuri de organizații de difuzare, diferite forme de difuzare).
5. Concluzii.

Cartea este foarte interesantă, dovadă succesul obținut de primele 3 ediții.
Cartea este utilă nu numai pentru cei care lucrează în documentare, ci și pentru aceea care doresc să fie la curent cu progresele tehnicii pe baza unei documentații sistematice.

I. MUREȘAN **„Chimia macromoleculelor".** Editura didactică și pedagogică, București 1967, 374 p., 139 fig., 36 tab. format 240 × 170

Autoarea subliniază că în etapa actuală rolul preponderent în chimia substanțelor macromoleculare îl are latura sintetică, deși pînă în prezent numai în mică măsură sînt reflectate în industrie succesele chimiei de sinteză a macromoleculelor. Se arată totodată că bazele teoretice nu s-au dezvoltat încă într-o asemenea măsură încît să permită obținerea unor polimeri cu o sumă de proprietăți stabilite dinainte. Aceasta explică probabil de ce în carte se consacră un spațiu foarte mare sintezei substanțelor macromoleculare deși cu aceeași atenție sînt expuse și aspectele fizico-chimice. Cititorul își dă bine seama de posibilitățile actuale de sinteză și de limitele pînă la care fundamentarea teoretică este cunoscută. Dacă aceasta constituie o sursă pentru o bună documentare ea reprezintă și un imbold de noi cercetări și studii. Evident că ambele laturi care le reprezintă cartea sînt deopotrivă de importante.
Dacă trebuie apreciată ca o calitate a cărții seriozitatea cu care sînt dezbătute problemele legate de sinteza și fizico-chimia macromoleculelor, aceasta nu înseamnă nici pe departe că toate cunoștiințele noastre în acest domeniu sînt cuprinse în lucrarea de față. Aceasta nici nu ar fi fost posibil și desigur ar fi dăunat într-o anumită măsură. Detaliile de lucru, care pentru realizarea sintezei polimerilor constituie „elemente esențiale" sînt parțial (uneori total) omise. De fapt acest lucru este mai puțin important decît analizarea fundamentală a procesului care are loc.
Pentru fiecare tip de reacție de polimerizare se dezbat pe larg caracteristicile procesului, factorii care-l influențează, reacțiile secundare și mai ales cinetica procesului. Toate acestea dau o privire de ansamblu cuprinzătoare asupra acelui proces. Reacțiile de policondensare sînt tratate în același mod, iar pentru modificările chimice ale polimerilor (reacții de degradare, de reticulare etc.) se dau elementele de bază.
Despre fizico-chimia macromoleculelor se poate spune pe scurt că este serios tratată. S-au cuprins toate elementele și particularitățile acestui domeniu, urmărind a stabili judicios dependența între proprietățile fizice macroscopice ale polimerilor și structura și compoziția lor chimică. Faptul că s-a acordat o atenție specială caracteristicilor fizico-chimice ale soluțiilor polimerilor termodinamicii lor, viscozității etc. este meritoriu.
Față de extinderea acordată sintezei macromoleculelor și fizico-chimiei lor apare discordantă trecerea în revistă a tehnologiilor de prelucrare a polimerilor. Dacă ar fi o scuză că aceste aspecte tehnologice pot fi reduse într-o „Chimie a polimerilor" aceasta nu mai poate fi luată în considerare cînd descrierii principalelor tipuri de substanțe macromoleculare i se acordă un spațiu insignifiant. Polimerii anorganici și cei elemento-organici au fost doar trecuți în revistă.

I. I. IOFFE și L. M. PISMEN: **Cataliza eterogenă în ingineria chimică.** Traducere din limba rusă, Ed. tehnică, 1967

Lucrarea care se adresează cercetătorilor, proiectanților și cadrelor din învățămîntul superior reprezintă o încercare reușită de tratare a principalelor probleme ale catalizei eterogene privite din punctul de vedere al ingineriei chimice.
Într-un prim capitol se tratează problemele fundamentale, de teorie a catalizei eterogene; clasificarea mecanismelor acțiunii catalitice și unele din direcțiile noi de dezvoltare ale acestor teorii. Urmînd o linie consacrată de prezentare a materialului, în al doilea capitol privind cinetica reacțiilor catalitice eterogene se tratează cinetica formală a reacțiilor simple și complexe în care difuziunea nu constituie o etapă determinantă. Se descriu diferite forme ale ocupațiilor cinetice valabile în cazul reacțiilor catalitice eterogene.
În continuare se tratează cinetica de difuziune care prezintă interes, atunci cînd reacția chimică are loc cu viteze relativ mari, astfel încît viteza procesului este determinată de legile transferului de masă.
Se descriu particularitățile macrocineticii proceselor frînate de difuzia exterioară a reactanților și difuzia în porii cataliza-

torului. Totodată se tratează şi probleme ale transferului căldurii de reacţie în prezenţa catalizatorilor solizi.
În capitolul privind realizarea industrială a reacţiilor catalitice se indică caracteristicile tehnico-economice, parametrii fundamentali şi clasificarea reactoarelor industriale utilizate la procese în fază gazoasă şi procese în fază lichidă. La principalele tipuri de reactoare se fac consideraţii privind funcţionarea acestora, cu implicaţiile respective asupra proiectării şi construcţiei lor.
O atenţie deosebită se acordă în această carte problemelor de cinetică industrială şi de dimensionare a reactoarelor mai ales a celor cu pat fix de catalizator şi într-o măsură mult mai redusă a reactoarelor cu strat fluidizat sau strat mobil de catalizator. Se descriu unele metode matematice de calcul a concentraţiei reactanţilor şi a temperaturilor într-un punct oarecare al reactoarelor de diferite tipuri. Astfel se tratează calculul reactorului izoterm cu flux continuu, reactorului cu proces adiabat staţionat, reactorului cu schimb de căldură continuu şi a reactorului cu două faze mobile.
În capitolul următor autorii abordează problema deosebit de actuală a optimizării reactoarelor. În cadrul expunerii scopurilor şi metodelor generale concretizate în stabilirea valorilor maxime ale criteriilor de optimizare prin modificarea variabilelor independente în limitele admise de considerente tehnologice, se prezintă avantajele şi limitările diferitelor metode de calcul. În cadrul aceluiaşi capitol se prezintă rezultate ale diferitelor cercetări privind studiul succesiunii optime a temperaturilor, studii privind procesul optim într-o succesiune de reactoare cu amestecare perfectă, reactoare izoterme şi reactoare adiabatice, precum şi probleme legate de stabilitatea procesului.
Într-un alt capitol al cărţii autorii tratează problemele generale ale catalizatorilor industriali, utilizaţi în reacţii eterogene, prezentînd caracteristicile acestora, clasificarea lor după particularităţile metodei de preparare şi după natura lor chimică, precum şi principalele operaţii tehnologice utilizate în fabricarea lor.
În ultimele trei capitole ale cărţii autorii tratează cercetarea în laborator a proceselor catalitice eterogene şi prelucrarea în laborator a datelor experimentale. Se descriu diferite tipuri de reactoare de laborator cu indicarea tipurilor de procese pentru care sînt indicate şi se dau indicaţii pentru calculul unor constante cinetice pe baza datelor experimentale.
Descrierea cercetării în laborator a catalizatorilor industriali justificată de necesitatea ca aceştia să posede un întreg complex de proprietăţi chimice, fizice şi mecanice se limitează la măsurarea suprafeţei specifice, la determinarea distribuţiei porilor şi la determinarea rezistenţei mecanice.
Ultimul capitol al cărţii se referă la evaluarea preciziei măsurătorilor, la prezentarea metodelor matematice de stabilire a relaţiilor funcţionale între diferitele mărimi şi la căutarea experimentală a unor valori optime.
Din cele arătate rezultă că în lucrarea „Cataliza eterogenă în ingineria chimică" care cuprinde aproximativ 400 pagini, autorii au reuşit să acopere un cîmp larg de preocupări din acest domeniu. Tratarea problemelor este de nivel superior şi are deosebita calitate de a indica realizări recente din acest domeniu, precum şi perspectivele de dezvoltare ulterioară. Sub acest aspect trebuie subliniată şi utilizarea largă a instrumentului matematic în tratarea problemelor de inginerie chimică.
Considerăm că utilizarea acestei cărţi ar fi fost uşurată prin introducerea unui index alfabetic pe subiecte.
Datorită calităţilor pe care le întruneşte şi a domeniului de mare actualitate la care se referă, considerăm binevenită traducerea acestei lucrări.

MIRONESCU, M., TUTOVEANU, A.: **„Tehnica lucrărilor de laborator"**. Editura tehnică, Bucureşti, 1967, 332 p., 214 fig., 32 tab. format 205 × 140

Deoarece calitatea lucrărilor efectuate în laboratoare este determinată direct de calificarea profesională a personalului care le execută, o preocupare permanentă a editurilor noastre a fost aceea de a scoate cît mai multe titluri care să servească pentru ridicarea continuă a calificării personalului mediu din laboratoarele uzinale şi de cercetare. Printre acestea se înscrie şi cartea de faţă care, comparată cu alte lucrări similare, prezintă multiple calităţi. Strădania autorilor de a cuprinde într-un volum limitat cunoştinţele destul de complete despre lucrările curente din laboratoarele industriei chimice este fructuoasă şi într-adevăr această carte este un util „îndreptar practic de laborator".
Ca şi în alte lucrări similare, în primele capitole se prezintă aparatura de laborator de uz general, cu indicaţii asupra modului corect de folosire a acesteia. Desigur sînt incluse şi noţiunile de analiză gravimetrică şi volumetrică, descriind amănunţit tehnica respectivă de lucru.
În continuare se descriu în capitole speciale operaţiile specifice din laboratoarele chimice, subliniind modul de lucru nu numai cu „utilaje clasice" ci şi cu aparatură foarte modernă.
În capitolul consacrat încălzirii şi răcirii în laborator se descriu în acest sens dispozitivele pentru termostatare şi schemele de montaj respective sau criostate cu răcire în trepte; pentru măsurarea temperaturii se redau termometre manometrice sau cu rezistenţă electrică etc. Cu aceeaşi competenţă este tratată şi uscarea în laborator, în care caz se descrie uscarea în vid sau prin congelare şi sublimare, uscarea gazelor prin coloana cu autostropire etc.
Printre capitolele tratate dezvoltat trebuie amintit cel consacrat dizolvării, unde se dau o serie de date întabelate deosebit de preţioase în tehnica de laborator: punctele de fierbere şi densităţile relative ale solvenţilor organici uzuali, solubilitatea compuşilor anorganici în apă la temperaturi între 0—100°C, solubilitatea gazelor în apă la diverse temperaturi etc.
Autorii au fost preocupaţi în mod deosebit de tehnica distilării şi rectificării în laborator, de operaţiile de sublimare sau cristalizare, de extracţie — mai ales de extracţia solid — lichid pentru care sînt descrise multiple procedee de realizare.
Dacă unele capitole ar fi putut fi completate (de ex. „Mărunţirea şi sortarea materialelor solide") iar altele din păcate lipsesc (capitolele consacrate analizelor fizico-chimice, metodelor electrochimice de analiză cromatografică — deşi autorii sînt preocupaţi de analizele gazelor etc), trebuie relevat faptul că au fost bine expuse metodele de separare prin membrane şi căile de determinare a principalelor constante fizice ale substanţelor. Deosebit de utile sînt indicaţiile pentru operaţiile executate la presiune şi în mediu inert, prin aceasta „îndreptarul" fiind la nivelul actual al tehnicii.

RIPAN R., CITEANU I.: **„Chimia metalelor" I.** Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967, 582 p., 53 fig., 63 tab., format 240×170

Primul volum din „Chimia metalelor", consacrat celor 22 de metale din grupele principale ale sistemului periodic, tratează la nivel superior toate aspectele legate de metalele care intră în aceste grupe.
„Introducerea în chimia metalelor", care constituie primul capitol al cărţii, constituie de fapt o trecere în revistă a structurii atomice şi a structurii cristaline a metalelor, precum şi a proprietăţilor fizice, magnetice, mecanice şi electrochimice ale metalelor din grupele principale. Din modul cum variază structurile şi unele proprietăţi ale acestor metale se evidenţiază regulile după care au loc aceste modificări.
Expunerea întregului material (care este deosebit de bogat) se caracterizează prin claritate şi o metodică judicioasă, riguros respectată. Prezentarea într-o formă unitară a tuturor aspectelor abordate uşurează aprofundarea acestora. Demn de remarcat este faptul că la fiecare grupă se studiază atent « caracterizarea grupei ». De aici se desprind trăsăturile generale ale metalelor din grupa respectivă, ceea ce de asemenea înlesneşte mult asimilarea materialului. Folosirea a numeroase tabele în acest scop constituie o metodă pe cît de sugestivă pe atît de utilă.
Fiecărui element în parte îi este acordată aceeaşi atenţie cu privire la obţinerea sa, proprietăţile şi utilizările sale. După descrierea modului în care se află în natură, se dezvoltă după caz obţinerea concentratelor şi din acestea a unor compuşi ai metalului, sau obţinerea directă a elementului în stare metalică. Fără a da toate detaliile tehnologice, din materialul expus se evidenţiază problemele mai importante ale proceselor de preparare şi purificare. După descrierea proprietăţilor fizice şi chimice ale metalului se arată succint întrebuinţările sale.
Combinaţiile metalelor sînt tratate cu o grijă deosebită. Studiate sistematic, clasificate după poziţia metaloidului în sistemul periodic, pentru fiecare combinaţie în parte se arată modul de preparare, în laborator şi industrial dacă este cazul, proprietăţile sale şi reacţiile caracteristice. Aspectelor analitice (legate de reacţiile specifice) li se acordă o justificată preponderenţă. Reţine atenţia modul complet în care se descriu proprietăţile fiecărei combinaţii. În cazul multor metale din cele studiate se descriu amănunţit combinaţiile organice ale acestora.

COLECTIV ALBERT F. M.: **„Chimie Generală"** Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1967, 436 p., 135 fig., format 240×170

Redactată pentru a fi folosită de inginerii cu alte specialităţi decît chimia, cartea face faţă din multe puncte de vedere constituind o reîmprospătare a cunoştinţelor cadrelor cu pregătire superioară din industria chimică. Colectivul de autori, format din profesori de la diferite institute de învăţămînt superior a urmărit să cuprindă în această lucrare noţiunile de bază din chimia-fizică, chimia coloidală, electrochimie etc. punînd la dispoziţia celor interesaţi un material care să le servească pentru o înţelegere aprofundată a unor procese întîlnite în practică.

În capitole separate sînt dezvoltate problemele de bază din domeniile menţionate.

Desigur, nu poate fi vorba ca în capitolul consacrat catalizei de exemplu, să fie dezbătute toate aspectele legate de procesele catalitice, pentru care, o introducere în domeniu ar necesita un volum de proporţiile acestei lucrări. Dar, problemele esenţiale ale catalizei sînt discutate atent, astfel încît îi este posibil cititorului să-şi facă o idee destul de cuprinzătoare asupra acestor procese.

Acele domenii ale chimiei pe care autorii le-au considerat mai interesante pentru cei cărora le este destinată cartea au fost dezvoltate în mod deosebit. Între acestea trebuie amintite „structura atomului", expusă foarte amănunţit, „stările de agregare ale substanţelor", „electrochimia", „lubrifianţi", „coroziunea". Dacă fenomenelor interfaciale şi sistemelor disperse sau stării coloidale de exemplu, li se acordă o atenţie satisfăcătoare, din materialul cuprins în acele capitole cititorul putîndu-se documenta suficient pentru unele probleme cu caracter aplicativ, în alte domenii nu i se dă aceeaşi satisfacţie. Astfel, de exemplu, noţiunile de termochimie sînt mult prea succint tratate, termodinamicii chimice acordîndu-i-se o atenţie minoră, cu totul nejustificată faţă de importanţa sa.

Avînd în vedere scopul propus, este bine că autorii s-au ocupat în mod special de problemele apelor industriale, de cele privitoare la combustibili şi la substanţele peliculogene, acestea fiind continuu prezente în oricare ramură industrială. Materialul din aceste capitole este pe cît de clar expus, pe atît de util. Capitolul consacrat materialelor de construcţii din silicaţi reprezintă o introducere în chimia silicaţilor şi cuprinde problemele de structură ale acestora şi o trecere în revistă a aspectelor tehnologice.

Referindu-se la domenii atît de variate cartea interesează cercuri largi de cadre tehnice pentru informare în aceste domenii.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.) Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16 Sectorul I telefon 14 72 10/130. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere telefon 14 72 10/184 bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 136—402—13 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

UZINA CHIMICĂ
DUDEŞTI

ICECHIM

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
UZINA CHIMICĂ DUDEŞTI
ICECHIM
BUCUREŞTI
BULEVARDUL ION ŞULEA 246
SECTORUL 3

Cont BNRSR-DOB 028018

Telef. 21.20.76

Produce şi livrează:

1. SULFATIAZOL (substanţă)

2-*p*-aminobenzensulfonamidotiazol.
Produs intermediar în industria farmaceutică.
Condiţii de calitate cf. Farmac. Română, ed. VIII:

- Conţinut, min. 98,5%.
- Punct de topire, 200—204°C.
- Solubilitate:

alcool	200 p.
acetonă	50 p.
apă	f. greu solubil
eter	practic insolubil
cloroform	practic insolubil

2. SULFAMIDA ALBA (Sulfanilamida) (substanţă)

p-aminobenzensulfonamida
Medicament bacteriostat, folosit în special pentru combaterea infecţiilor streptococice şi în medicina veterinară. Produs intermediar pentru prepararea altor medicamente.
Condiţii de calitate (cf. Farm. Română, ed. VIII):

- Conţinut, min. 99%
- Punct de topire, 164—167°C
- Solubilitate:

apă (20°C)	250 p.
alcool	37 p.
acetonă.....	5 p.
eter, cloroform	practic insolubil

3. ACID FLUORHIDRIC

a) *Produs tehnic*

- Conţinut. min. 40%
- Acid fluorosilicic, max. 7,5%
- Reziduu la calcinare, max. 0,5%

b) *Produs pro analysi*

- Conţinut, min. 38%
- Reziduu, max. 0,01%
- Cloruri, max. 0,004%
- Sulfaţi, max. 0,004%
- Fier, max. 0,001%.

4. SULFAT DE MANGAN

Conţinut, min. 78%.
Umiditate, max. 15% (inclusiv apa de cristalizare).

5. TERON

Polietilentereftalat
Fibră poliesterică
Grupe de lungimi, mm 75—80,8 — 97,8 102,9
Tenacitatea (alb-negru), g/den, min..... 3,5
Tenacitatea (colorat), g/den, min 2,5
Alungirea la rupere, % ..... 30—50
Rezistenţa relativă la tracţiune a buclei, %, min. 74.

6. LIFROM

Lichid hidraulic pentru vehicule cu tracţiune mecanică folosit la sistemul de frînare şi ambreiaje, pe bază de polipropilenglicol şi eteri etilenglicolici.
Punct de fierbere, min. ..... 190°C
Punct de inflamabilitate, min... 82°C
Viscozitate

—40°C, max.	2200 cSt
+50°C, min.	4,2 cSt
+100°C, min.	1,5 cSt

7. CEREZINA

Substanţă termostabilă pentru termostatele motoarelor cu ardere internă.

	Sort. I Auto	Sort. I Tractor
Interval de dilatare cu funcţiune termostatică, °C	70—86	78—92
Dilatare liniară, mm	10±1	10±1
Impurităţi mecanice, %, max...	0,04	0,04

8. SITE MOLECULARE SMP 1—4 A

Silicoaluminat alcalin cu structură microporoasă, pe bază de caolin, folosit la uscarea avansată a gazelor şi lichidelor, separări selective.

Diametrul granulei, mm	1,6±1
Greutate specifică aparentă, g/cm³ ..	0,95—1,15
Capacitate de sorbţie statică (apă la 20°C), % greut., min.	14

9. DACTION CS-6 P

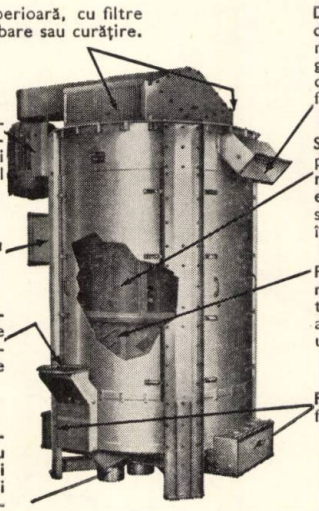
Schimbător de ioni cationic, puternic acid.
Răşină de bază, copolimer stiren-divinilbenzen cu grupe active — SO_3H.
Folosit în special la dedurizarea şi demineralizarea apei.

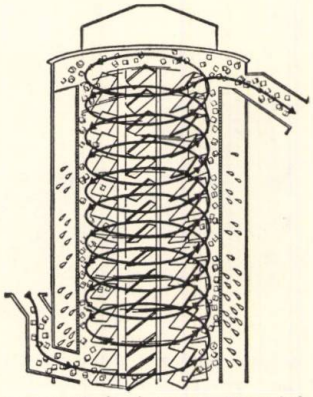
Granulaţia 0,3—1,2 mm, % min.	90
Greutate volumetrică, g/l	800—900
Temperatura de lucru, C, max.	120
Domeniul pH	0—14
Capacitate utilă de schimb, val/m³ min.	1300
Încărcare specifică la epuizare, m³/m³h.	15—20

USCĂTOARE HART-CARTER SPIN-AWAY®

deshidratează reziduurile de răşini mai repede, Costuri cu 20% mai mici decît cele iniţiale

Deshidratează cu uşurinţă reziduurile într-un flux tehnologic continuu, fără să necesiteze căldură auxiliară.





Un singur organ în mişcare: un rotor central. Acest element component constă dintr-o serie verticală de palete de rotor, din oţel inoxidabil, echilibrate, care sînt dispuse de la bază pînă la partea de sus a uscătorului. Granulele de reziduuri pătrund pe la baza uscătorului. Rotorul aruncă apa afară, în timp ce granulele sînt ridicate spre partea de sus a uscătorului, unde sînt descărcate. O casetă staţionară, perforată, în jurul rotorului, permite apei să scape şi să fie recuperată la baza uscătorului, realizîndu-se astfel un sistem continuu.

Se pot procura trei modele standard cu capacitate de 4 000, 8 000 şi 12 000 lb (1 lb = 0,453 kg) pe oră. Informaţii complete, la cerere. Scrieţi-ne chiar astăzi.

HART-CARTER INTERNATIONAL, INC.
Cable Address: CAMACO
655 19th Avenue N.E. • Minneapolis, Minn. 55418, U.S.A.

HC
A HART-CARTER COMPANY ®

CONSULTEZ

LES PUBLICATIONS

ROUMAINES

REVISTA DE CHIMIE CELULOZĂ ŞI HÎRTIE MATERIALE PLASTICE PETROL ŞI GAZE

qui vous informent sur les derniers progrès réalisés dans le domaine de la recherche industrielle, de l'élaboration des projets, de la technique et de l'organisation des entreprises dans l'industrie chimique. Les revues mentionées publient les résumées des articles en langue française, russe, anglaise et allemande.

La redaction peut envoyer, sur demande, la traduction intégrale des articles ou des résumés plus amples.

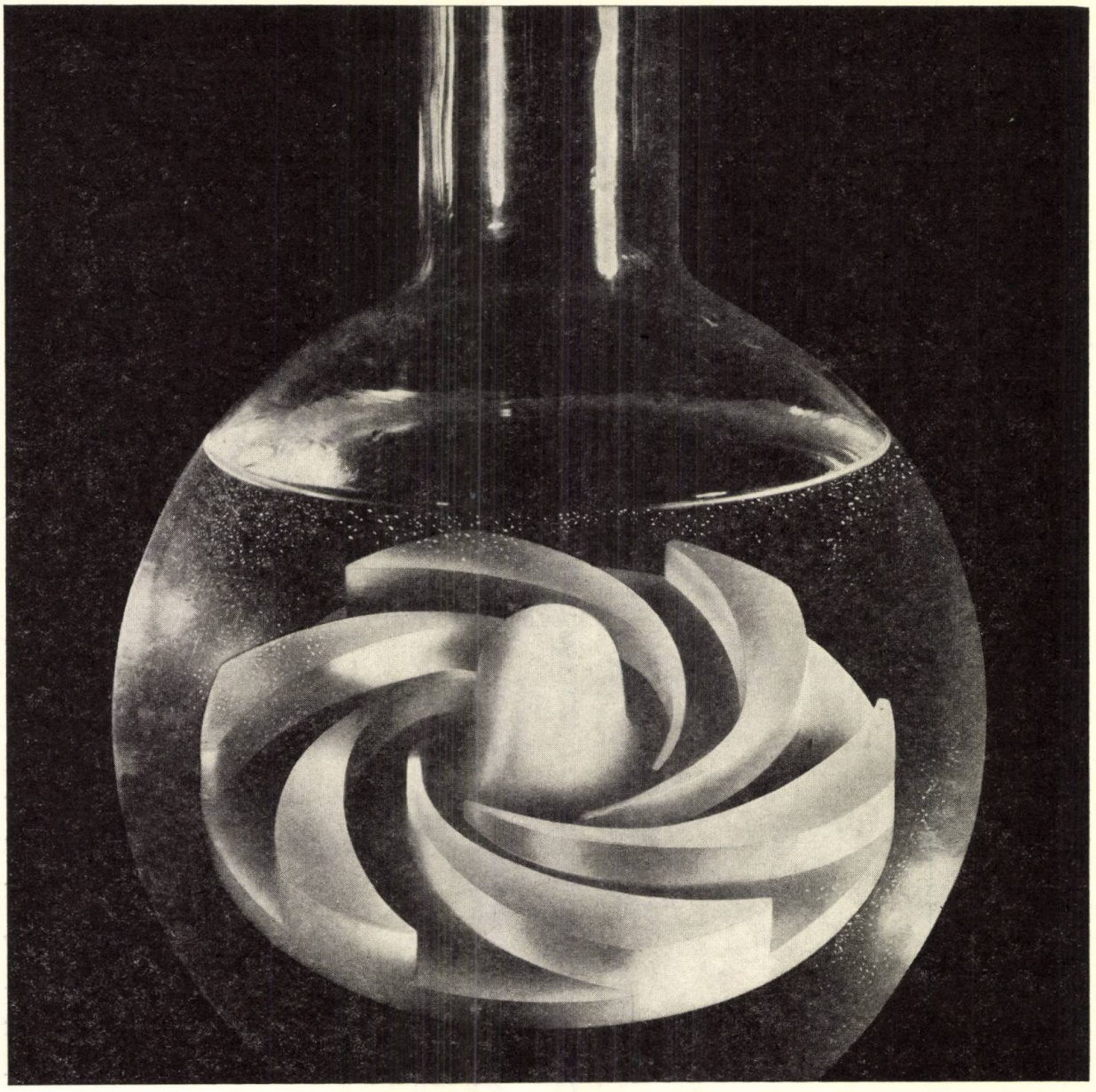
REDACTION

ROUMANIE — BUCAREST, Bd. N. Bălcescu nr. 16

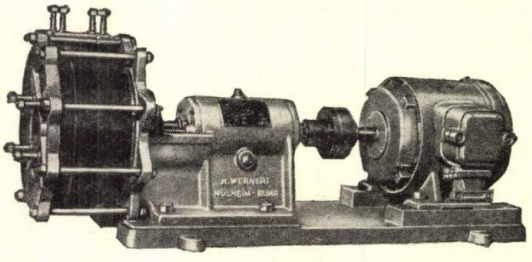
Abonnements par

I. I. S. C. CARTIMEX

Bucarest, Boîte postale 134—135



Pompele Wernert sînt indicate pentru orice fel de acid



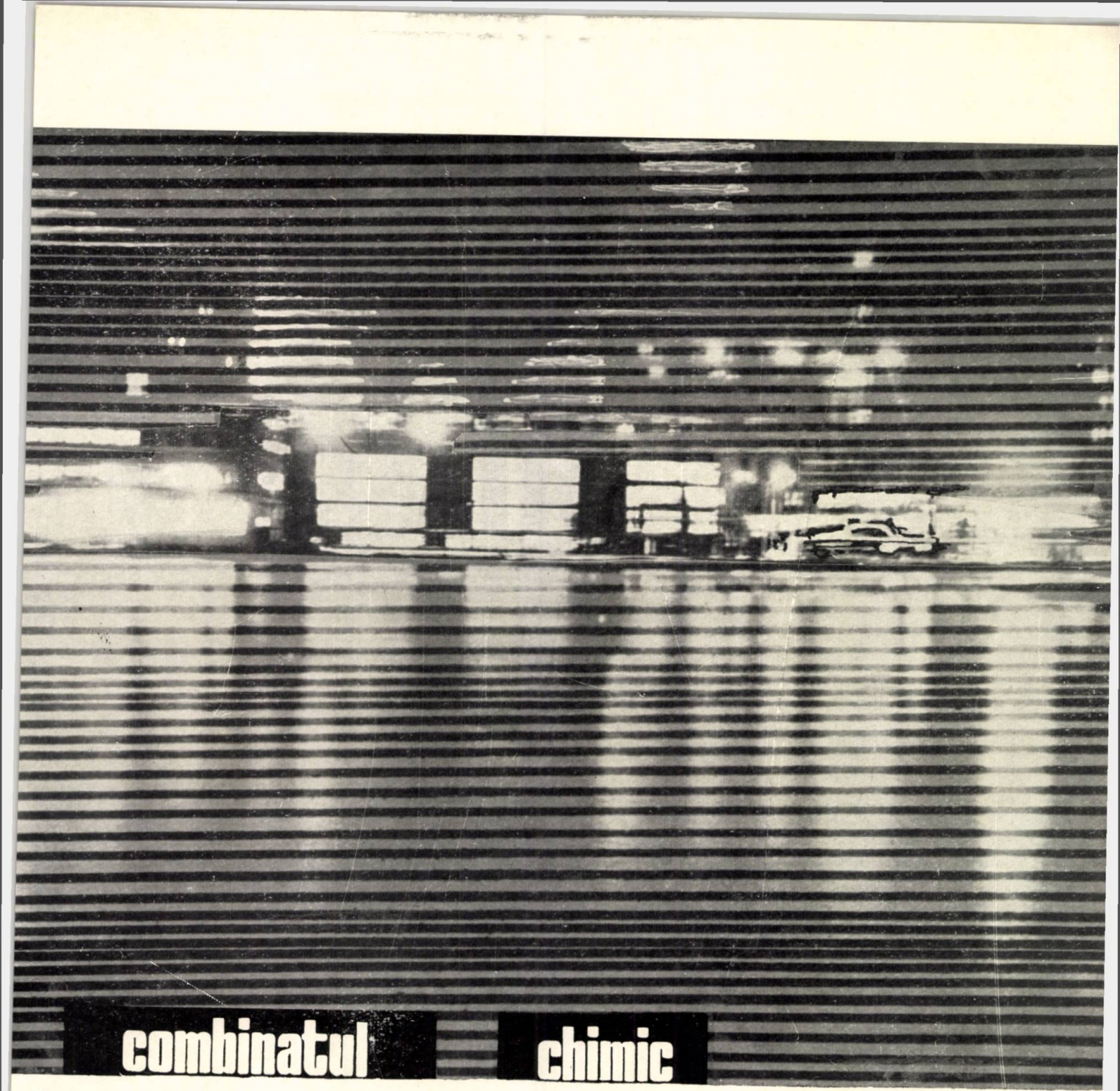
al cărui transport ridică probleme pentru dumneavoastră.
Nu mai este necesar să căutaţi soluţii pe care noi probabil le-am şi găsit. Cu ajutorul materialelor plastice prelucrate de noi şi a oţelurilor aliate putem domina aproape toate felurile de acizi şi leşii folosite în chimie şi tehnologia de producţie. Există puţine probleme de transporturi de agenţi agresivi, de care nu ne-am preocupat în activitatea noastră de 40 de ani, din domeniul pompelor de material plastic.

În această perioadă am dobîndit o experienţă valoroasă pe care v-o punem la dispoziţie prin intermediul produselor noastre.
Experienţă înseamnă siguranţă, iar noi vă punem la dispoziţie întotdeauna materialul potrivit pentru fiecare caz în parte.
Materialele plastice prelucrate de noi sînt rezistente din punct de vedere chimic şi mecanic la temperaturi înalte.
Urmaţi sfatul nostru cu toată încrederea! Cereţi informaţii suplimentare sau prospecte!

H, Wernert & Co. K. G. 433 Mülheim (Ruhr)

Aveţi probleme cu transportul acizilor?

WERNERT-PUMPEN



combinatul chimic

Îrnăveni

PRODUSE CHIMICE:

Carbură de calciu tehnică (carbid).
Bicromat de sodiu.
Sodă caustică soluție.
Acid clorhidric.
Clorură de calciu (calcinată și hidratată).
Hipoclorit de sodiu.
Sulfat de sodiu farmaceutic.
Sulfat de sodiu anhidru.
Acid sulfuric tehnic tip D.
Sulfat de aluminiu tehnic.
Sulfoaluminat de calciu.
Policlorură de vinil tip E.
Oxid de zinc cal. I și II.

PRODUSE CERAMICE:

Plăci de faianță: albe, colorate.

Gresie ceramică antiacidă: inele Raschig, plăci pentru pardoseală gri și roșii, cărămizi antiacide, tuburi și piese de legătură.

HÎRTIE FOTOSENSIBILĂ — ARFO:

ARFO-CLOR
ARFO-BROM
ARFO-TYP
ARFO-STAT
ARFOGRAF

livrează:

- Sodă calcinată grea, greutate volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

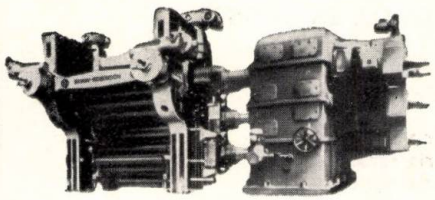
- Ionosil
- Sodil
- Carbonat de magneziu tehnic
- Carbonat bazic de magneziu farmaceutic
- Oxid de magneziu tehnic
- Oxid de magneziu farmaceutic

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE
OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1

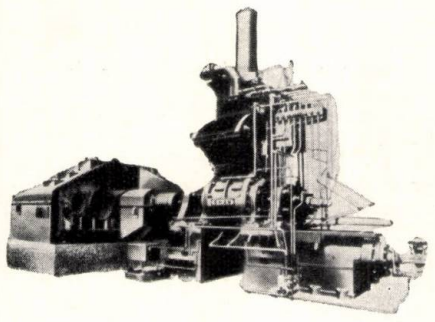
SHAW



Shaw Robinson CALANDRII

Cu toate calităţile necesare unei producţii moderne.

rulouri de toate tipurile unanim recunoscute ; diametrul rulourilor variază între 6 (125 mm) şi 36" (914,4 mm) ; lungimea efectivă a ruloului pînă la 100" (2 540 mm) ; distanţa între rulouri este menţinută cu precizie în mod automat ; metodă de corectare a îndoirii rulourilor sau a unghiului axial ; gresare automată ; control electronic al vitezei ; prevăzute cu toate dispozitivele moderne de siguranţă.

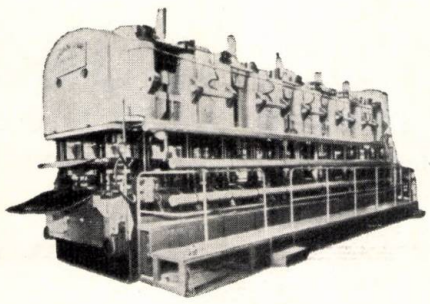


SHAW INTERMIX Mk. 2

Maşină de amestecat, cu malaxor intern, pentru industriile plastice şi ale cauciucului. Un model îmbunătăţit al unui malaxor care a dat rezultate excelente în trecut.

oferă o producţie mai rapidă ; o metodă unică de angrenaj al rotorului ; amestecare ameliorată, alimentare automată sau semiautomată ; descărcare automată ; control de precizie al temperaturii.

Pentru prelucrarea stocurilor de anvelope de automobile, a stocurilor de cauciuc, pentru produse din carbon, a deşeurilor din policlorură de vinil, azbest, stocuri de plăci de gramofon, polietilenă etc.

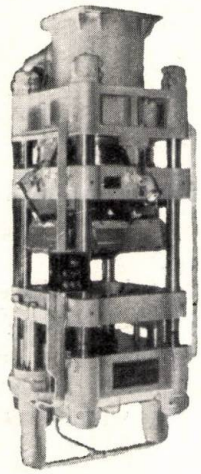


SHAW PRESE DE CURELE

acţionate în mod hidraulic pentru fabricarea de curele din cauciuc sau materiale plastice.

noi tipuri bazate pe o experienţă îndelungată, cu coloane simple sau duble ; sînt la dispoziţie modele fabricate în funcţie de întrebuinţare ; pompe hidraulice independente.

Mulaje speciale în dimensiuni pînă la 36' × 7' (11 m × 2,13 m) ; cu presiuni pînă la 4,046 tone metrice, cu toate accesoriile necesare pentru fabricarea curelelor.



SHAW PRESE PENTRU CASETE DE BATERII

acţionate în mod hidraulic, cu control automat, dau o producţie mărită.

pompa hidraulică independentă duce la o mînuire rapidă şi avantajoasă.

Durata ciclului operativ variază de la 2 la 15 min., în funcţie de dimensiunea şi numărul casetelor de baterii produse.

MAŞINI, FABRICI COMPLETE ŞI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA MATERIALELOR PLASTICE ŞI A CAUCIUCULUI

Experienţa noastră îndelungată în proiectarea şi fabricarea de maşini pentru industria materialelor plastice şi a cauciucului ne dă posibilitatea de a pregăti proiecte complete, inclusiv instalarea şi punerea lor în funcţiune. Serviciile acestei firme vă stau la dispoziţie în întreaga lume

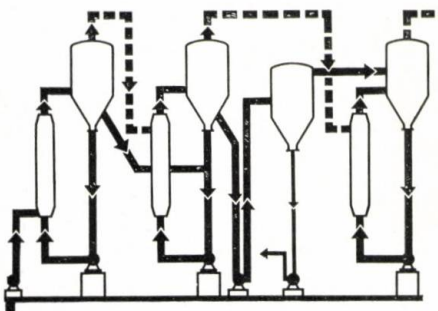
Ingineri pentru industria de materiale plastice şi a cauciucului

Francis Shaw

Cereţi informaţii la:

FRANCIS SHAW & CO, LTD. GROUP SALES OFFICE: MANCHESTER 11, ENGLAND
Telegrame: Calender, Manchester. Telefon: 061-223 1313 Telex: 66-357
BIROURI ÎN LONDRA, BIRMINGHAM, CANADA ŞI OLANDA.
AGENŢI ÎN ÎNTREAGA LUME.

P8035



PROIECTĂM ŞI CONSTRUIM

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochillii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

ABONAŢI-VĂ PENTRU ANUL 1968 LA REVISTELE

REVISTA DE CHIMIE
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE
MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE—Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAŢIONAL AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere Sectorul publicaţiilor tehnice, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Bucureşti în contul de virament nr. 0136402—13, Filiala Sector I B.N.R.S.R.

Costul unui abonament anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariţie lunară)
CELULOZĂ ŞI HÎRTIE	Lei 160 (apariţie lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (şase apariţii)

ELAWOX

PUDRĂ PENTRU AFECȚIUNI CUTANATE

Un preparat foarte concentrat de peroxid de hidrogen cu proprietăți superioare antimicrobiene și, antimicotice, precum și antiflogistice și de formare a granulației

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE BERLIN

Exportator:

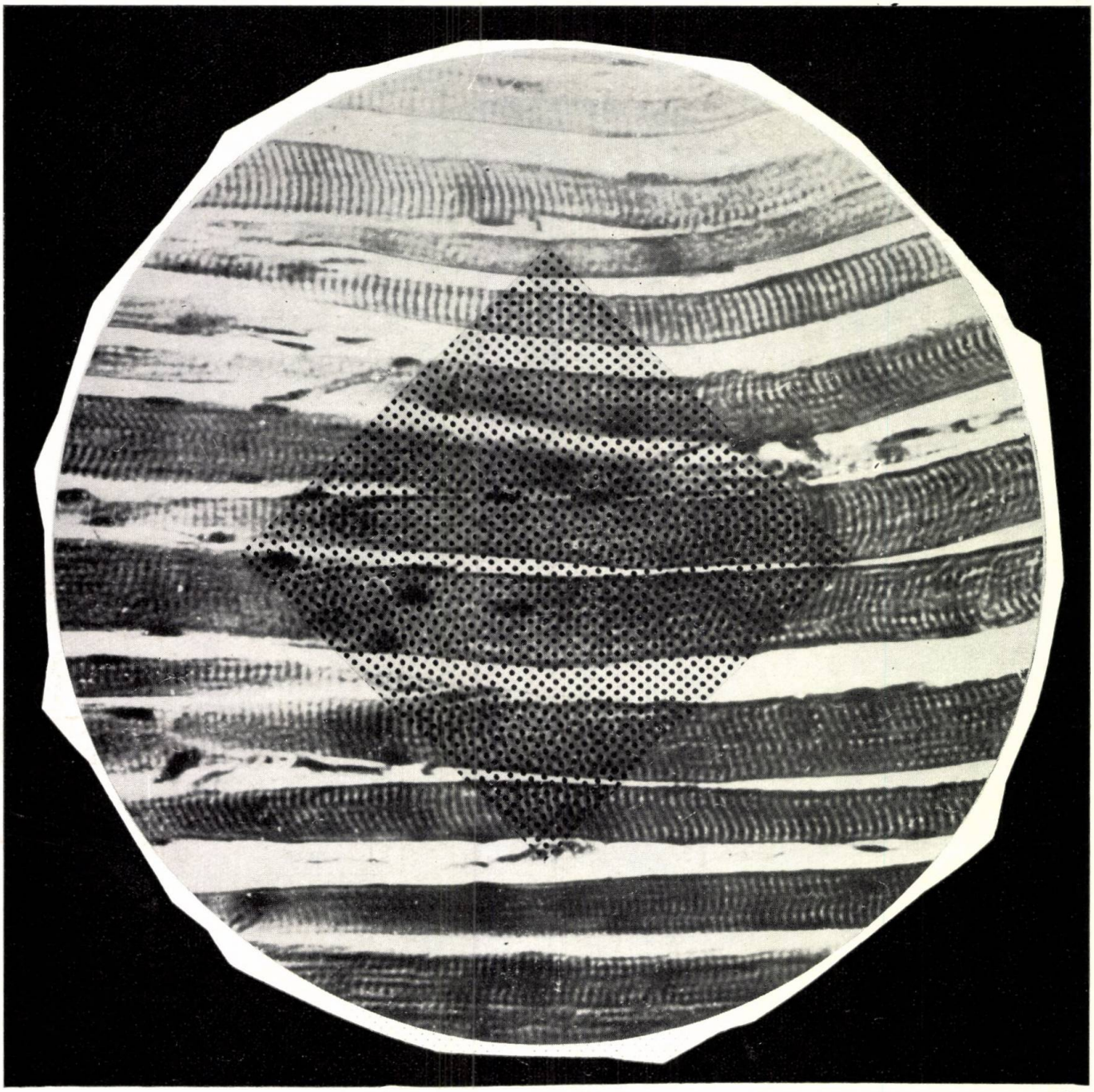
DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH

1199 BERLIN-ADLERSHOF,
Glienicker Weg 125—127

GERMED

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru Produse Farmaceutice și Chimice e.V.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



GELASPON®

Un burete de gelatină, steril și resorbant pentru oprirea hemoragiilor și pentru tamponare.

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE BERLIN

GERMED

Exportator:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH

1199 BERLIN–ADLERSHOF
Glienicker Weg 125–127

Membră în Uniunea Mărcilor depuse pentru produse farmaceutice și chimice e.V.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE

Sinteza

Oradea, str. Chimiei nr. 3–7.

PRODUCE și LIVREAZĂ:

Acid salicilic tehnic calitatea I
Acid salicilic tehnic calitate superioară
Acid salicilic farmaceutic
Carbetox (insecticid organofosforic de tip malathion)
Acid benzoic tehnic
Acid benzoic tehnic superior
Acid benzoic farmaceutic
Benzoat de sodiu alimentar (conservant)
Benzoat de sodiu farmaceutic
Clorură de etil tehnică
Clorură de etil farmaceutică
Clorură de metil
Bromură de etil tehnică
Bromură de metil tehnică lichefiată
Acid acetil-salicilic
Butoaie
din hîrtie și carton, cu capace și funduri
din mucava
— capacitatea: 5; 25; 27; 5; 40; 70 și 80 dm^3
din hîrtie înfășurată cu capac și funduri
din PFL, cu închidere patent
capacitate: 25 dm^3

UZINA DE ALUMINIU „16 FEBRUARIE" SLATINA

PRODUCE:

1. BLOCURI DE ALUMINIU TEHNIC (NII nr. 3616—65)

Greutatea blocurilor: 16 și 22 kg.

SORTIMENT ȘI CARACTERISTICI

Simbol	Al, % min	Impurități metalice admise, % max.						
		Total	Si	Fe	Ti	Cu	Zn	Alte imp.
A8	99,8	0,2	0,15	0,15	0,03	0,01	0,06	0,01
A7	99,7	0,3	0,2	0,25	0,03	0,01	0,06	0,01
A5	99,5	0,5	0,3	0,40	0,03	0,02	0,07	0,03
A4	99,4	0,6	0,5	0,60	0,03	0,02	0,08	0,03
A0	99,0	1,0	0,5	0,60	0,05	0,07	0,08	0,04
A	98,0	2,0	1,0	1,1	0,05	0,1	0,10	0,06
			Si + Fe	Ti + Cr + V + Mn			Cu + Zn	
A5E	99,5	0,5	0,45	0,03			0,05	

UTILIZĂRI: Blocurile de aluminiu sînt destinate retopirii și turnării pieselor din aluminiu sau aliaje de aluminiu.

CONDIȚII DE LIVRARE: Blocurile se livrează în stive compacte de circa 1 000 kg.

2. SÎRMA LAMINATĂ (NII nr. 3724—66)

Sîrma laminată se obține prin turnare și laminare continuă pe instalații Properzi.

CARACTERISTICI

Simbol	Diametrul nominal, mm	Abateri limită în aceeași secțiune, mm	Greutatea teoretică aproximativă, kg/m
9,5	9,5	± 0,5	0,19
12	12	± 0,5	0,30

Calitatea aluminiului din care se fabrică sîrmă este în general A5E cu compoziția specificată mai sus.
La cerere se poate fabrica sîrmă de aluminiu laminată și din aluminiu electrolitic calitatea A5 sau A7.

UTILIZĂRI

Sîrma de aluminiu laminată se utilizează la trefilare în vederea fabricării sîrmei de aluminiu pentru electrotehnică.

CONDIȚII DE LIVRARE

Sîrma se livrează sub formă de colaci compacți de max. 2 000 kg.
Ambalarea se face între 2 plăci din lemn de esență tare astfel ca la transport să nu se degradeze.

3. PLĂCI ȘI BARE DIN ALUMINIU

Plăcile și barele se obțin prin turnare verticală semicontinuă.

CARACTERISTICI

Bare de aluminiu

Simbol	Diametru nominal, mm	Abateri limită, mm	Greutatea teoretică, kg/m
145	145	+2 −1,5	44,58
165	165	+2,5 −2	57,75
200	200	+3 −2	84,82

Plăci de aluminiu

Simbol	Dimensiunea, mm	Toleranțe admise, mm	Greutatea teoretică, kg/ m
700 × 100	lățimea = 700 grosimea = 100	+7 −3 +3 −1,5	189

Lungimea barelor și plăcilor din aluminiu va fi cuprinsă între 350 și 5 800 mm, conform dorinței beneficiarilor.
Aceste produse se fabrică din aluminiu calitatea A5. La cerere se pot utiliza și alte calități de aluminiu la fabricarea plăcilor și barelor.

UTILIZĂRI: Plăcile se utilizează ca semifabricate în vederea fabricării tablei prin laminare.

Barele sînt utilizate ca semifabricate în vederea fabricării diverselor profile prin extruziune sau a sîrmei prin laminare.

CONDIȚII DE LIVRARE: Plăcile și barele de obicei se livrează neambalate. De comun acord cu beneficiarul se pot stabili condiții de ambalare.

4. ALIAJ SIAL (NII nr. 3725)

Aliajele Sial fac parte din grupa siluminiului. Ele se livrează sub formă de blocuri de 16 şi 22 kg greutate.

CARACTERISTICI

Simbol	Si, %	Impurităţi, % max.								
		Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Alte impurităţi max.	Total impurităţi	Aluminiu
Sial 1	11—13,5	0,35	0,05	0,15	0,03	0,10	0,05	0,02	0,6	rest
Sial 2	11—13,5	0,6	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15	0,02	0,8	rest
Sial 3	11—13,5	0,8	0,1	0,15	0,05	0,02	0,15	0,02	1,0	rest

UTILIZĂRI: Aliajele Sial se utilizează în turnătorii pentru turnarea pieselor sau ca prealiaj la elaborarea unor aliaje cu conţinut mic de siliciu.

CONDIŢII DE LIVRARE: Se livrează în stive compacte de circa 1 000 kg greutate, neambalate.

5. ALIAJUL ELOXABIL

Aliajul eloxabil este turnat sub formă de blocuri în greutate de 16 sau 22 kg.

CARACTERISTICI

Metale de aliere, %		Impurităţi, % max.								
Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Ti-Nb	Ni	Zn	Pb	Total	Al
3—6	0,3—0,7	0,3	0,6	0,1	0,2	0,1	0,1	0,05	0,7	rest

UTILIZĂRI: Aliajul eloxabil se utilizează la turnarea unor piese pretabile tratamentului de suprafaţă.

CONDIŢII DE LIVRARE: Blocurile din aliaj eloxabil se livrează în stive compacte de max. 1 000 kg greutate neambalate.

NITROCHEMIE

GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
8261 Aschau bei Kraiburg a. Inn
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

oferă următoarele produse intermediare:

Acid 5-nitroizoftalic
Acid 3-nitroftalic
Acid 4-nitroftalic
Hidrură de acid 3-nitroftalic
Hidrură de acid 4-nitroftalic
Acid 3,5-dinitro-*o*-toluidic
3,5-dinitro-*o*-toluamid
2-nitroetanol-(1)
2-nitropropanol-(1)
2-nitrobutanol-(1)

Referitor la posibilităţile de livrare a altor compuşi aromatici şi alifatici, vă transmitem la cerere informaţii.

Toate cererile de informaţii şi comenzile, se vor adresa reprezentanţei noastre din Austria:

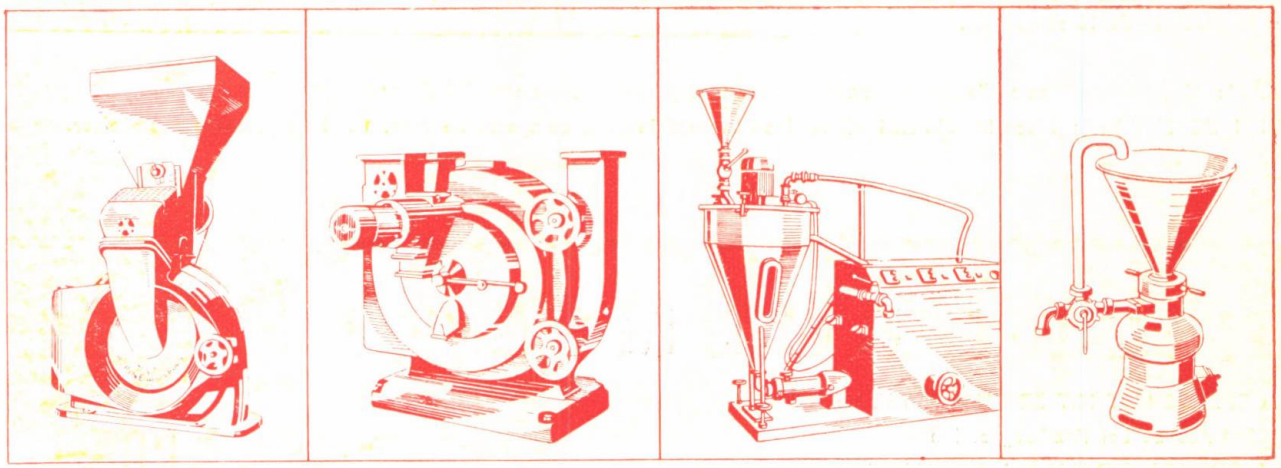
Chemia Gesellschaft mbH
1037 Wien/Österreich
Postfach 10

Specialiștii

din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.
Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori de sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni), separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR. *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali, materiale fibroase, îngrășăminte, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 2/ Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost odată reglate, par fi reproduse.

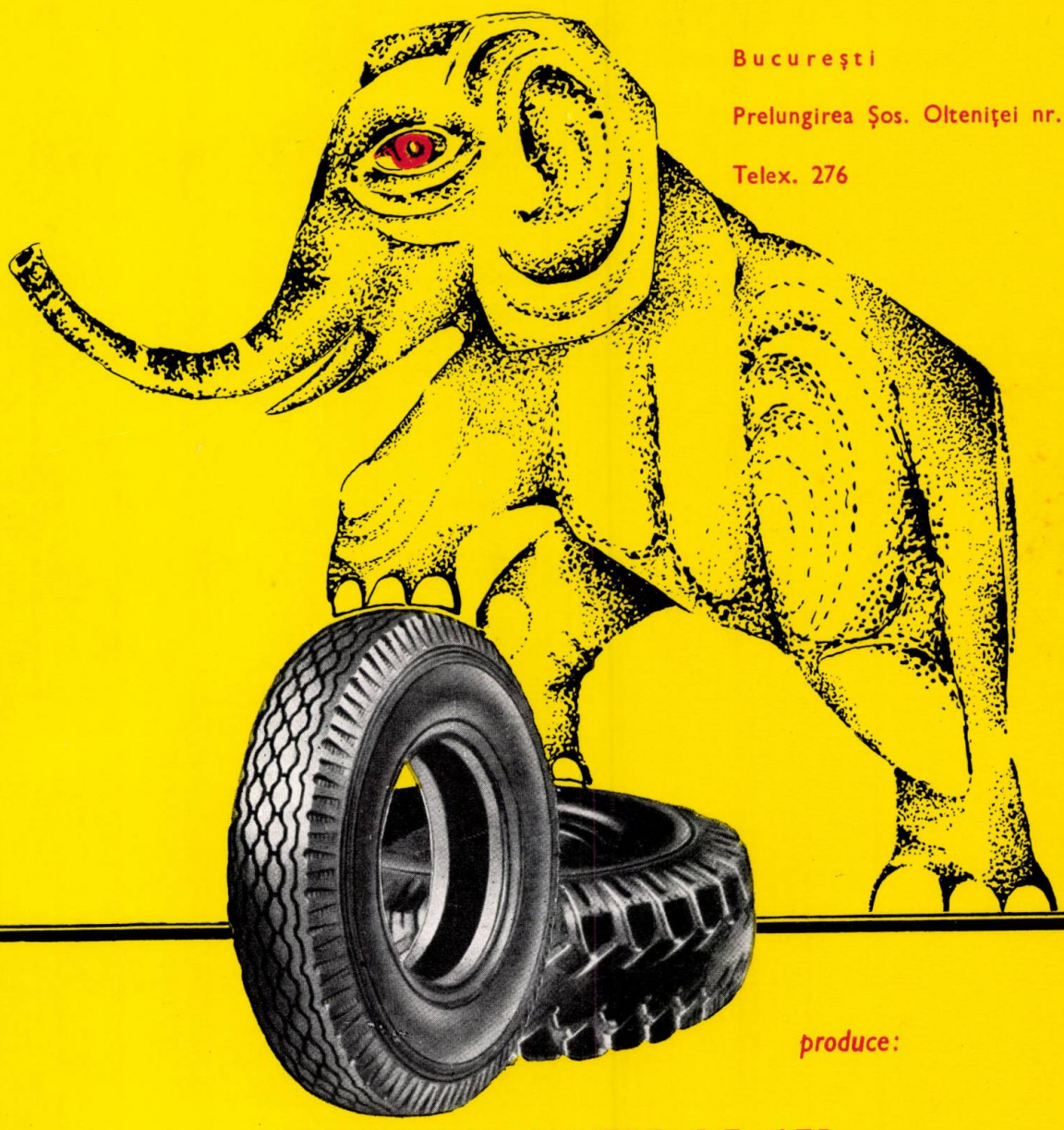
DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București

UZINA DE ANVELOPE
DANUBIANA



București

Prelungirea Șos. Olteniței nr. 181

Telex. 276

produce:

ANVELOPE ȘI CAMERE DE AER

pentru

AUTOCAMIOANE — AUTOBUZE — TROLEIBUZE — TRACTOARE

Danubiana

uzina de superfosfați și acid sulfuric

NAVODARI

produce

PENTRU AGRICULTURĂ:

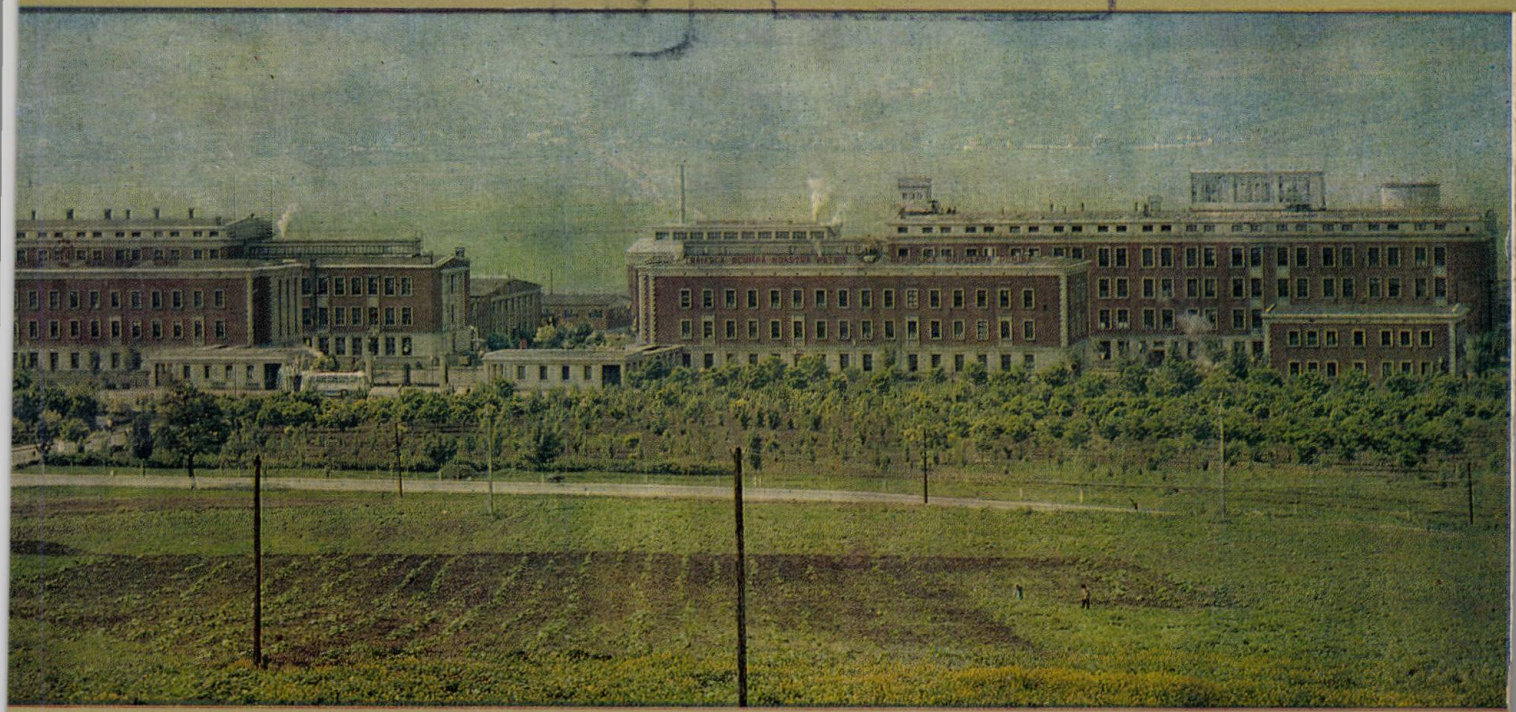
- Superfosfat de pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE:

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric chimic pur
- Fluosilicat de sodiu
- Fluorură de sodiu
- Acid fluosilicic 20%
- Utilaj chimic

E 1446

REFERÁLVA



6

IUNIE 1968

VOL. 19 p. 305 — 368

BUCUREȘTI ★ ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE:

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă;
- conținut în Al_2O_3 99—99,2%
- conținut în Na_2O lavabil 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,4—0,6%
- conținut în SiO_2 0,02—0,03%
- conținut în Fe_2O_3 0,02—0,03%
- pierderi la calcinare la 1 100°C 0,1%
- densitate aparentă 0,70—0,90 g/cm³
- unghiul de taluz natural 50—55°
- conținut de $\alpha—Al_2O_3$ 85—99%

ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMINIU), AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu;
- conținut în Al_2O_3 64—65%
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C 34—34,5%
- conținut în Na_2O lavabil sub 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,2—0,3%
- conținut în SiO_2 0,01—0,015%
- conținut în Fe_2O_3 0,01—0,015%
- Umiditate 8—10%

E 1446

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Nr. 6
IUNIE
VOL. 19
1 9 6 8

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

R. VLĂDEA 305–310 — O posibilitate importantă de valorificare a izomerilor inactivi HCH: obţinerea acidului 2,4,5-T

M. BOGDAN şi D. GRIGORIU 311–315 — Unele aspecte termodinamice ale procesului de extracţie lichidă cu doi solvenţi parţial miscibili, folosit la separarea diferitelor serii omologe de hidrocarburi. I

S. LICĂ 316–319 — Recuperarea unei părţi din energia electrică utilizată la electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur

A. JOLONCOVSCHI, R. CÎMPEANU, M. POPESCU, FL. BUNUŞ, C. MATYAS şi T. ROTARU 320–324 — Studiul unor procese fizico-chimice de la cuptoarele de carbid, cu ajutorul radioizotopului ^{32}P. I

GH. SZÉKELY şi D. OPRIŞESCU 325–329 — Automatizarea procesului tehnologic de condiţionare şi uscare a detergenţilor

S. SÎRBU şi D. ŞANDRU 330–333 — Eficienţa optimizării reactorului de la oxidarea amoniacului în fabricarea acidului azotic

C. DUMITRU 334–338 — Stabilirea necesarului optim de personal în industria chimică cu ajutorul cercetării operaţionale

W. KRAFT 339–343 — Elemente de analiză privind utilizarea resurselor întreprinderii chimice

C. CEAUŞELU 344–354 — Calculatoarele electronice de proces în chimie şi petrol

R. CIPĂU 355–357 — Comportarea la temperatură a unor alumogeluri şi oxizi de aluminiu

L. FILIP şi R. DIEZKO 358–360 — Analiza spectrochimică a materialelor sub formă de pulbere prin metoda cu bandă. I

SCURTE COMUNICĂRI

A. BALOG, L. BEU şi F. GÖNCZI 360 — Obţinerea diciclohexilaminei prin reacţie Leuckart modificată

C. MANOLIU, SANDA IONIŢĂ şi M. MIHĂILESCU 360–361 — O aplicaţie a microscopiei electronice în cercetarea unsorilor consistente

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

361

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...

362–366

RECENZII

367

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Deaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. Gh. M. Dinu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca. prof. dr. docent ing. G. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan.

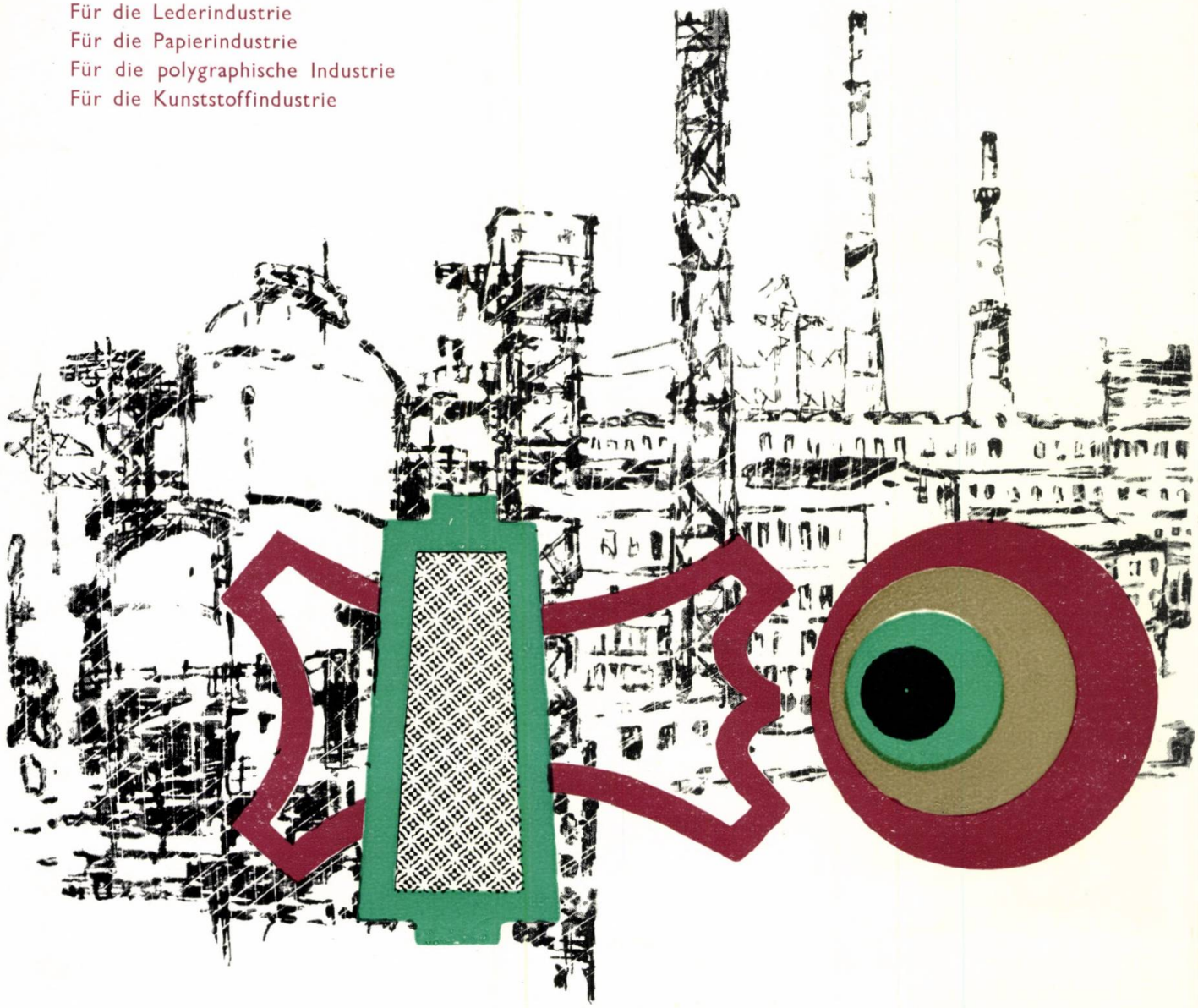
Redactor şef-rubrică ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă: Fabrica de Antibiotice — Iaşi

Снимок на первой обложке: Фабрика антибиотиков — Яссы

The cover picture represente: The Antibiotics plant of Iaşi

Für die Texzilindustrie
Für die Lederindustrie
Für die Papierindustrie
Für die polygraphische Industrie
Für die Kunststoffindustrie



ORGANISCHE FARBSTOFFE
rumänischer Herkunft
Erzeugnisse bester Qualität

DIREKTFARBSTOFFE
DIAZO-DIREKTFARBSTOFFE
LICHTECHTE DIREKTFARBSTOFFE
SCHWEFELFARBSTOFFE
WASSERLÖSLICHE SCHWEFELFARBSTOFFE
AZONAPHTOLE, AZOBASE, AZOSALZE
SÄURE UND CHROM-SÄURE FARBSTOFFE
FARBSTOFFE FÜR HALBWOLLE
BASISCHE FARBSTOFFE
LEDERFARBSTOFFE
DISPERSIONSFARBSTOFFE
PAPIERFARBSTOFFE
INDULINE
PIGMENTE

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

Exporteur

CHIMIMPORT

Bukarest — Rumänien
Bd. Republicii, 10 — Postfach 525
Drahtenschrift: CHIMIMPORT — Bukarest
Fernruf 16.06.36 Fernschreiber 184 und 185

CONTENTS

R. VLĂDEA

An important possibility of turning to account the inactive HCH isomers: the obtention of the 2, 4, 5-T acid.... 305

M. BOGDAN and D. GRIGORIU

Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partly miscible solvents utilized for the separation of different homologous series of hydrocarbons (I) 311

S. LICĂ

The partial recovery of the electric energy utilized in the electrolysis of sodium chloride with mercury cathode..... 316

A. JOLONCOVSCHI, R. CÎMPEANU, M. POPESCU, FL. BUNUŞ C. MATYAS and T. ROTARU

Studying some physico-chemical processes in carbide furnaces by means of the ^{32}P radioisotope 320

Gh. SZEKELY and D. OPRIŞESCU

The automation of the technological process of conditioning and drying the detergents 325

S. SÎRBU and D. SANDRU

The efficiency of the optimizing of the reactor from the ammonia oxidation in the nitric acid fabrication..... 330

C. DUMITRU

Determining the staff requirement in the chemical industry by means of the operational research 334

W. KRAFT

Some analytical elements concerning the utilization of the ressources in chemical enterprises 339

C. CEAUŞELU

The process electronic computers in the field of chemistry and oil..... 344

R. CIPĂU

The behaviour to temperature of some aluminagels and aluminium oxides.... 355

L. FILIP and R. DIEZKO

The spectichemical analysis of the materials in powder form by the band method..... 358

SHORT COMMUNICATIONS

A. BALOG, L. BEU and F. GÖNCZI

The obtention of dicyclohexylamine by means of a modifiéd Leuckart's reaction 360

C. MANOLIU, SANDA IONIȚĂ and M. MIHĂILESCU

An application of the electronic microscopy in the study of greases..... 360

WE PICKED UP FOR YOU 367

NEW BOOKS 362

R. Vlădea: **An important possibility of turning to account the inactive HCH isomers: the obtention of the 2, 4, 5-T acid**

The turning to account of the inactive isomers resulted from the manufacture of the γ HCH isomer used as insecticide is of present interest both on a world plane and in this country. Since most products which can be produced at this time are required in rather low quantities, the only solution consists in a complex and rational turning to account of active isomers. The obtention of the acid 2, 4, 5-T, which is a valuable herbicide and of his derivates is important in view of the utilization possibilities.

All the manufacturing stages of this acid are described (118 references are quoted) and some indications are given concerning the use of intermediate products in another synthesis.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 6, p. 305

D.C. 632.951

M. Bogdan, and D. Grigoriu: **Some thermodynamic aspects of the liquid extraction process with two partly miscible solvents, utilized for the separation of different homologous series of hydrocarbons (I)**

In the paper are deduced the thermodynamic equations which show the variation of the selectivity and of the distribution coefficients with temperature and the number of carbon atoms from the chains of alkylaromatic hydrocarbons. The utility of the obtained relations consists in the fact that from a small number of experimental determinations can be calculated the separation of the various hydrocarbons, at the temperatures required.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 6, p. 311

D.C. 536.7: 66.061.5: 547.21

A. Joloncovschi, R. Cîmpeanu, M. Popescu, Fl. Bunuş, C. Matyas and T. Rotaru: **Studying some physico-chemical processes in carbide furnaces, by means of the ^{32}P radioisotope**

The experimental works in the electric carbide furnaces, carried out by means of ^{32}P radioisotope aimed at the determination of the forming time of carbide and the dynamics of the melt bath, the establishment of the possible existance of some thresholds between the electrodes and the form of the collecting bath of the formed carbide, the influence of lime addition (CaO) and the passing time of the material through furnace in different technological situations.

By applying the radiochemical methods, the productivity of the furnaces increased, the quality of the finished product became better and the economic efficiency in the fabrication increased too.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 6, p. 320

D.C. 661.842.621.2

Gh. Szekely and D. Oprişescu: **The automation of the technological process of conditioning and drying the detergents**

The paper deals with the automation of the preparation and drying installation of the detergents and points out the solutions of automatic control diagrams with the apparatus made in the country at the Factory of Automation elements (F.E.A.) of Bucharest.

The application of the proposed control circuits determines the improvement of the thermic efficiency of the drying installation, increase of the quality of the finished product is obtained and the centralized control of the technological process is made easier.

The utilization of the indigenous apparatus of usual fabrication, solves the maintenance and replacement problems of the apparatuses which are deteriorated in the exploitation.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 6, p. 325

D.C. 661.185.1: 66.047.5: 621–53

S. Sîrbu and D. Sandru: **The efficiency of the optimizing of the reactor from the ammonia oxidation in the nitric acid fabrication**

The authors established a general variation law of the cost price and demonstrate the principle which is the basis of it. The efficiency curves of the oxidation installation of ammonia are calculated depending on the charging of the reactor per unit of surface of the sieve of catalysts and on the percentage of ammonia from gas mixture.

The curves of the extreme value are calculated in different work hypotheses depending on the structure of the cost price of the product. The variation curve of the optimum cost price is also calculated and the respective considerations are given.

Rev. Chim. 19, 1968, nr. 6, p. 330

D.C. 661.566: 681.142–52

СОДЕРЖАНИЕ

Р. ВЛЭДЯ

Большие возможности по освоению инактивных изомеров НСН: получение 2,4,5-Т кислоты.. 305

М. БОГДАН, Д. ГРИГОРИУ

Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями применяемого при отделении различных гомологических углеводородных серий (I) 311

С. ЛИКЭ

Рекуперация части электроэнергии, применяемой при электролизе хлористого натрия с ртутным катодом 316

А. ЖОЛОНКОВСКИЙ, Р. КЫМПЯНУ, М. ПОПЕСКУ, Ф. БУНУШ, К. МАТИАС и Т. РОТАРУ

Изучения ряда физико-химических процессов в карбидных печах при помощи радиоизотопа 32 Р.. 320

Г. СЗЕКЕЛИ и Д. ОПРИШЕСКУ

Автоматизация технологического процесса по кондиционированию и сушке моющих веществ.... 325

С. СЫРБУ и Д. САНДРУ

Эффективность оптимизации аммиачного реактора при производстве азотной кислоты..... 330

К. ДУМИТРУ

Определение потребной рабочей силы в химической промышленности путем операционных исследований 334

В. КРАФТ

Элементы анализа по использованию ресурсов химических предприятий 339

К. ЧАУШЕЛУ

Электронные счетчики процессов химической и нефтяной промышленности 344

Р. ЧИПЭУ

Поведение ряда алюминогелей и окисей алюминия..... 355

Л. ФИЛИП и Р. ДИЕЗКО

Спектрохимический анализ порошкообразных материалов ленточным методом 358

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. БАЛОГ, Л. БЕУ и Ф. ГЕНКЗИ

Получение дицихлогексиламина модифицированной реакцией Леукарта..... 360

К. МАНОЛИУ, САНДА ИОНИЦЭ и М. МИХЭИЛЕСКУ

Применение электронной микроскопии в исследовании густых смазок 360

ИНТЕРЕСНО ДЛЯ ВАС 362

НОВЫЕ КНИГИ 367

Р. Влэдя: **Большие возможности по освоению инактивных изомеров НСН: Получение 2,4,5-Т кислоты**

Вопрос освоения инактивных изомеров получаемых при производстве изомера γ НСН применяемого в качестве инсектицида, ставится очень остро как в мировом масштабе так и в Социалистической Республике Румыния. Учитывая, что большинство продуктов, которые можно изготовлять в настоящее время требуется в небольшом количестве, решение этой проблеммы можно осуществить только лишь путем комплексного и рационального освоения инактивных изомеров. Получение 2,4,5-Т кислоты — ценного гербицида и его производных занимает важное место из за возможностей их применения. В работе имеются все этапы производства 2,4,5-Т кислоты (118 библиографических указаний), а также и указания относительно применения промежуточных продуктов в другом синтезе.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 305
Д. К. 632.951

М. Богдан, Д. Григориу: **Ряд термодинамических аспектов процесса жидкой экстракции с двумя частично смешиваемыми растворителями применяемого при отделении различных гомологических углеводородных серий**

В этой работе выводят термодинамические уровнения которые выражают изменение селективности и коэффициентов распределения в зависимости от температуры и числа атомов углерода в катенах алкилароматических углеводородов.
Результат полученных отношений состоит в том, что из немногочисленных опытных определений можно расчитать отделение различных углеводородов при требуемой температуре.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 311
Д. К. 535.7: 66.061.5: 547.21

А. Жолонковский, Р. Кымпяну, М. Попеску, Ф. Бунуш, К. Матиас и Т. Ротару: **Изучение ряда физико-химических процессов в карбидных печах при помощи радиоизотопа 32 Р**

Опытные работы в электрических карбидных печах проведенные при помощи радиоизотопа 32 Р имели целью: определить время образования карбида и динамику ванны раствора; возможность наличия ряда порогов между электродами и формой коллекторной ванны образовавшегося карбида; влияние известковой добавки (CaO); время прохождения материала в печи в различных технологических положениях.
В результате применения радиохимических методов производительность печи выросла, качество готовой продукции улучшилось и увеличилась экономическая эффективность производства.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 320
Д. К. 661.842.621.2

Г. Сзекели и Д. Опришеску: **Автоматизацчя технологического процесса по кондиционированию и сушке моющих веществ**

В работе обсуждается автоматизация установки по приготовлению и сушке моющих веществ с указанием решений по выполнению схем автоматического регулирования при помощи аппаратуры изготовленной в Социалистической Республике Румыния на «Фабрике автоматизированных элементов» в Бухаресте.
Применение предлагаемых регулирующих потоков увеличивает термический выход сушильной установки, повышает качество готовой продукции и облегчает централизованное управление технологического процесса.
Применение отечественной производственной аппаратуры разрешает вопросы по уходу и замене аппаратов которые портятся во время эксплуатации.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 325
Д. К. 661.185.1: 66.047.5: 621—53

С. Сырбу и Д. Сандру: **Эффективность оптимизации аммиачного реактора при производстве азотной кислоты**

Авторы устанавливают общий закон по изменению себестоимости и указывают принцип стоящий в его основе.
Производят расчет кривых выхода окисления аммиака в зависимости от нагрузки реактора на единицу поверхности сетки катализаторов и процента аммиака в газовой смеси.
В зависимости от структуры себестоимости продукта высчитывают кривые крайних величин в различных гипотезах работы и кривую изменения оптимума себестоимости с соответствующими соображениями.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 330
Д. К. 661.566: 681.142—52

INHALT

R. VLĂDEA

Eine wichtige Verwertungsmöglichkeit der nichtaktiven HCH-Isomere: Gewinnung der 2, 4, 5, T-Säure 305

M. BOGDAN und D. GRIGORIU

Einige thermodynamischen Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei, teilweise mischbaren Lösungsmitteln, bei der Trennung verschiedener homologen Kohlenwaaserstoffreihen. I. 311

S. LICĂ

Rückgewinnung eines Teils der zur Queksilberkatoden-Elektrolyse des Natriumchlorids —verwendeten elektrischen Energie 316

A. JOLONCOVSCHI, R. CÎMPEANU, M. POPESCU, FL. BUNUŞ, C. MATYAŞ und T. ROTARU

Untersuchung einiger physikalischen und chemischen Prozesse in den Karbidöfen mit Hilfe des Radioisotops ^{32}P.... 320

GH. SZÈKELY und D. OPRIŞESCU

Automation des technologischen Prozesses der Konditionierung und Trocknung von Waschmitteln 325

S. SÎRBU und D. SANDRU

Wirksamkeit der Optimation des Reaktors für die Ammoniakoxydation bei der Herstellung der Salpetersäure 330

C. DUMITRU

Die Bestimmung des Optimalbedarfs an Personal in der chemishen Industrie mit Hilfe operationalen Forschungsmethoden 334

W. KRAFT

Analyseelemente für die Hilfsmittelnutzung in den Chemiebetrieben..... 339

C. CEAUŞELU

Elektronische Rechner für die Prozesse in der Chemie und der Erdölindustrie 344

R. CIPĂU

Temperaturverhalten einiger Aluminiumgele und Aluminiumoxyde 355

L. FILIP und R. DIEZKO

Spektrochemische Analyse der pulverförmigen Stoffe durch das Bandverfahren 358

KURZREFERATE

A. BALOG, L. BEU und F. GÖNCZI

Gewinnung des Dizyklohexylamins durch eine umgewandelte Leuckart-Reaktion 360

C. MANOLIU, SANDA IONIŢĂ und M. MIHĂILESCU

Eine Anwendung der elektronischen Mikroskopie bei der Untersuchung der Starrfette 360

FÜR SIE NOTIERT 362

NEUE BÜCHER 367

R. Vlădea: **Eine wichtige Verwertungsmöglichkeit der nichtaktiven HCH- Isomere: Gewinnung der 2, 4, 5, T-Säure**

Die Verwertung der nichtaktiven Isomere, die bei der Herstellung des als Insektenvertilgungsmittel dienenden Isomers γ HCH anfallen, stellt sowohl im In-als auch im Ausland ein aktuelles Problem dar. Da nach dem Grossteil der zur Zeit herstellbaren Mitteln nur eine mässige Nachfrage herrscht, kann dieses Problem nur durch eine komplexe und rationelle Nutzung der nichtaktiven Isomere gelöst werden. Die Erzeugung der 2, 4, 5, T-Säure, eines wirksamen Herbizids, und deren Derivate nimmt, dank der breiten Verwendungsmöglichkeiten einen bedeutenden Platz ein. Der Verfasser behandelt alle Herstellungsetappen der 2, 4, 5, T-Säure (118 Quellennachweise) und erteilt Hinweise in Bezug auf die Verwendung der Zwischenprodukte für eine andere Synthese.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 305

D.K. 632.951

M. Bogdan, und D. Grigoriu: **Einige thermodynamische Aspekte des Prozesses der flüssigen Extraktion mit zwei teilweise mischbaren Lösungsmitteln bei der Trennung verschiedener homologen Kohlenwasserstoffreihen. I.**

Im Aufsatz werden die thermodynamischen Gleichungen abgeleitet, die die Veränderung der Selektivität und der Verteilungskoeffizienten im Verhältnis zur Temperatur und der Zahl der Kohlenwasserstoffatome in den Ketten der alkylarmomatischen Kohlenwasserstoffe ausdrückt.
Die Nützlichkeit der ermittelten Gleichungen besteht darin, dass aus einer geringen Anzahl von Versuchsbestimmungen, die Trennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe für die gewünschten Temperaturen berechnet werden kann.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 311

D.K. 536.7: 66.061.5: 547.21

A. Joloncovschi, R. Cîmpeanu, M. Popescu, Fl. Bunuş, C. Matyas und T. Rotaru: **Untersuchung einiger physikalischen und chemischen Prozesse in den Karbidöfen mit Hilfe des Radioisotops ^{32}P**

Die Versuchsforschung an den elektrischen Karbidöfen mit Hilfe des Radioisotops ^{32}P waren auf folgende Ziele ausgerichtet: Bestimmung der Bildungsdauer des Karbids und der Dynamik der Schmelze; eventuelles Vorhandensein von Schwellen zwischen den Elektroden und der Form des Sammelbades des gebildeten Karbids; Einfluss des Kalkzusatzes (CaO); Durchgangsdauer des Schmelzgutes durch den Ofen unter verschiedenen technologischen Bedingungen.
Dank der Verwendung der radiochemischen Verfahren erhöhte sich die Produktivität der Öfen, verbesserte sich die Güte des Fertigprodukts und stieg die Wirtschaftlichkeit der Produktion.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 320

D.K. 661.842.621.2

Gh. Szèkely und D. Oprişescu: **Automation des technologischen Prozesses der Konditionierung und Trocknung von Waschmitteln**

Die Autoren befassen sich mit der Automation der Anlagen für die Bereitung und Trocknung der Waschmittel und bringen Lösungen für die Ausarbeitung der Schaltbilder einer automatischen Steuerung. Die dafür vorgesehene Apparatur wurde dem Fertigungsprogramm der Bukarester Fabrik für Automationselemente (F.E.A.) entnommen.
Durch die Einführung der vorgeschlagenen Reglerkreise erhöht sich die Wärmeleistung der Trockenanlage, wird eine Qualitätsverbesserung des Fertigproduks erzielt und die zentralisierte Steuerung des technologischen Prozesses erleichtert.
Die Verwendung der laufend im Land erzeugten Apparatur löst die Probleme der Wartung und Beschaffung von Ersatzteilen beim Betriebsausfall verschiedener Baugruppen.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 325

D.K. 661.185.1: 66.047.5: 621—53

S. Sîrbu und D. Sandru: **Wirksamkeit der Optimation des Reaktors für die Ammoniakoxydation bei der Herstellung der Salpetersäure**

Die Verfasser legen eine allgemeine Regel für die Schwankungen im Selbskostenpreis fest und erläutern das Prinzip auf dem sie beruht.
Es werden die Leistungskurven der Anlage für die Ammoniakoxydation im Verhältnis zur Beschickung des Reaktors auf Oberflächeneinheit des Katalysatorensiebs und des Ammoniakprozentsatzes im Gasgemisch berechnet.
Im Verhältnis zur Struktur des Selbstkostenpreises des Erzeugnisses werden die Kurven der Extremwerte unter verschiedenen Betriebsbedingungen und die Variationskurven der Optimalkosten berechnet.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 330

D.K. 661.566: 681.142—52

SOMMAIRE

R. VLĂDEA

Une importante possibilité de valorisation des isomères inactifs HCH: l'obtention de l'acide 2, 4, 5-T 305

M. BOGDAN et D. GRIGORIU

Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures. (I) 311

S. LICĂ

La récupération d'une partie de l'énergie électrique utilisée à l'électrolyse du chlorure de sodium à cathode de mercure 316

A. JOLONCOVSCHI, R. CÎMPEANU, M. POPESCU FL. BUNUŞ C. MATYAS et T. ROTARU

L'étude à l'aide du radioisotope ^{32}P de certains processus physico-chimiques des fours à carbure de calcium..... 320

GH. SZEKELY et D. OPRIŞESCU

L'automation du processus technologique de conditionnement et de séchage des détergents 325

S. SÎRBU et D. SANDRU

L'efficience de l'optimisation du réacteur de l'oxydation de l'ammoniac dans la fabrication de l'acide azotique.... 330

C. DUMITRU

La détermination du nécessaire optimum de personnel dans l'industrie chimiqe à l'acide de la recherche operationelle 334

W. KRAFT

Éléments d'analyse concernant l'utilisation des ressources des entreprises chimiques 339

C. CEAUŞELU

Les calculateurs électroniques de processus dans le domaine de la chimie et du pétrole 344

R. CIPĂU

Le comportament à la tempèrature de certains d'aluminogels et oxydes d'aluminium 355

L. FILIP et R. DIEZKO

L'analyse spectrochimique des matériaux à l'état de poudre par la méthode à bande 358

BRÈVES COMMUNICATIONS

A. BALOG, L. BEU et F. GÖNCZI

L'obtention de la dicyclohexylamine par une réaction de Leuckart modifiée 360

C. MANOLIU, SANDA IONIŢĂ et M. MIHĂILESCU

Une application de la microscopie électronique à l'étude des graisses consistantes 360

NOUS AVONS RETENU POUR VOUS 362

LIVRES NOUVEAUX 367

R. Vlădea: **Une importante possibilité de valorisation des isomères inactifs HCH: l'obtention de l'acide 2, 4, 5-T**

La valorisation des isomères inactifs résultés de la fabrication de l'isomère HCH utilisé comme insecticide est un problème très aigu aussi bien sur le plan mondial que chez nous. Du fait que la majorité des produits, dont la fabrication est possible à l'heure actuelle sont demandés en quantités assez modestes, il résulte que la solution de ce problème est réalisable uniquement par une valorisation complexe et rationnelle des isomères inactifs. L'obtention de l'acide 2, 4, 5-T, herbicide apprécié et de ses derivés tient une place importante par ses possibilités d'utilisation. L'auteur présente toutes les étapes de la fabrication de l'acide 2, 4, 5-T (118 indications bibliographiques) ainsi que des indications sur l'utilisation des produits intermédiaires à une autre synthèse.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 305
C.D. 632.951

M. Bogdan, et D. Grigoriu: **Certains aspects thermodynamiques du processus d'extraction liquide à deux solvants partiellement miscibles, utilisé à la séparation des différentes séries homologues d'hydrocarbures (I)**

Les auteurs déduisent les équations thermodynamiques qui expriment la variation de la sélectivité et des coefficients de la distribution en fonction de la température et du nombre d'atomes de carbone des chaînes des hydrocarbures alkylaromatiques.
L'utilité des relations obtenues réside dans le fait qu'elles permettent le calcul de la séparation des différentes hydrocarbures aux températures voulues à partir d'un petit nombre de déterminations expérimentales.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 311
C.D. 536.7: 66.061.5: 547.21

A. Jo oncovschi, R. Cîmpeanu, M. Popescu, Fl. Bunuş, C. Matyas et T. Rotaru: **L'étude à l'aide du radioisotope ^{32}P. de certains processus physico-chimiques des fours à carbure de calcium**

Les travaux expérimentaux sur les fours électriques à carbure de calcium effectués à l'aide du radioisotope ^{32}P ont visé les buts suivants: la détermination du temps de formation du carbure de calcium et la dynamique du bain de coulée; l'existence éventuelle de seuils entre les electrodes et la forme du bain collecteur du carbure de calcium formé. L'influence de l'addition de chaux (CaO); le temps de passage du matériel dans le four en différentes situations technologiques.
Par l'application des méthodes radiochimiques on a obtenu une augmentation de la productivité des fours, une amélioration de la qualité du produit fini et une plus grande efficience économique de fabrication.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 320
C.D. 661.842.621.2

Gh. Szekely et D. Oprişescu: **L'automatisation du processus technologique de conditionnement et de séchage des détergents**

L'article étudie l'automatisation de l'installation de préparation et de séchage des détergents en indiquant les solutions pour la réalisation des schémes de réglage automatique avec un appareillage fabriqué chez nous, à la Fabrique d'élements d'automatisation (F.E.A.) de Bucarest.
L'application des circuits de réglage proposés améliore le rendement thermique de l'installation de échage et la qualité du produit fini et facilite la direction centralisée du processus technologique. L'utilisation de l'appareillage autochtone de fabrication courante résout les problèmes d'entretien et de remplacement des appareils détériorés en exploitation.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 325
C.D. 661.185.1: 66.047.5: 621—53

S. Sîrbu et D. Sandru: **L'efficience de l'optimisation du réacteur de l'oxydation de l'ammoniac dans la fabrication de l'acide azotique**

Les auteurs établissent une loi générale de la variation du prix de revient et font la démonstration de son principe de base.
Ils calculent les courbes du rendement de l'installation d'oxydation de l'ammoniac en fonction de la charge du réacteur par l'unité de surface du tamis de catalyseurs et du pourcentage d'ammoniac dans le mélange de gaz. Les courbes de valeurs extrêmes sont calculées en fonction de la structure du prix de revient du produit, dans diverses hypothèses de fonctionnement. On calcule aussi la courbe de variation de l'optimum du prix de revient et on fait les considérations respectives.

Rev. Chim. **19**, 1968, nr. 6, p. 330
C.D. 661.566: 681.142—52

R. Vlădea

O POSIBILITATE IMPORTANTĂ DE VALORIFICARE A IZOMERILOR INACTIVI HCH: OBȚINEREA ACIDULUI 2,4,5-T

Acidul 2,4,5-T, face parte din categoria acizilor fenoxi-alcancarboxilici și alături de acizii 2,4-D și 2-metil-4-clorfenoxiacetic (MCPA) prezintă calități ierbicide deosebite.

Prețul de cost relativ redus, ușurința de aplicare, lipsa de toxicitate pentru om, animale domestice și albine constituie însușiri care, corelate cu activitatea puternic ierbicidă, au determinat utilizarea lor pe scară largă în întreaga lume.

Acizii menționați au proprietatea de a combate numai plantele dicotiledonate anuale și perene, lăsînd neatinse pe cele monocotiledonate și avînd astfel utilizare la păioase ca: grîu, orz, ovăz. Selectivitatea se realizează în anumite doze.

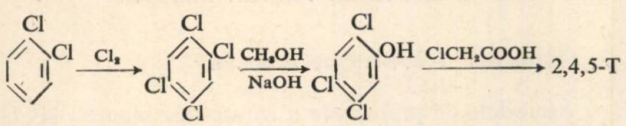
Au proprietăți asemănătoare cu ale regulatorilor de creștere naturali (de ex. de tipul acidului β-indolilacetic), adică prin aplicarea în cantități mici reglează anumite procese biochimice și fiziologice în plante, provocînd accelerarea sau oprirea creșterii acestora [1].

Comercializat sub diverse denumiri ca: TCP, 2,4,5-T, Inverton 245, Vidon, Weedone și altele acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic își manifestă activitatea ierbicidă în special asupra plantelor lemnoase (rezistente la ceilalți acizi) ca: frasinul, molidul, mărăcinii, iedera sălbatică, fiind utilizat cu succes pentru distrugerea hățișurilor permanente, desțelenirea terenurilor agricole, a pășunilor și a suprafețelor care urmează a fi împădurite. Acidul 2,4,5-T se mai folosește în întinderile de bumbac, ca stimulator de creștere și ca factor care determină apariția roșiilor fără sămînță, a perelor și a altor fructe [2]. Folosit într-o concentrație corespunzătoare la stropirea roșiilor duce la mărirea productivității cu 50%. Calitățile lui constau în faptul că nu deformează tulpinile plantelor și e mai activ decît alte preparate folosite pînă în prezent în aceste scopuri.

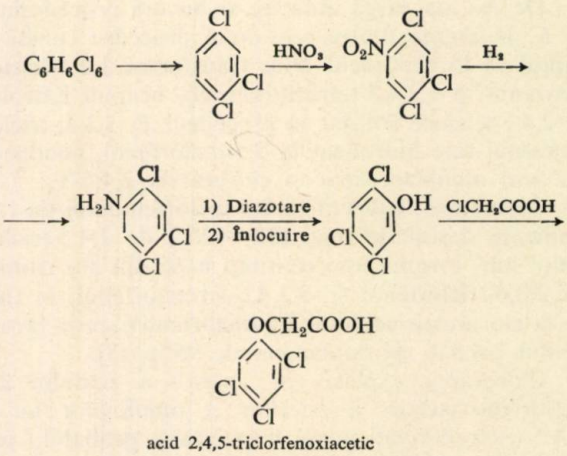
Se folosește fie sub formă de săruri, ca stimulator de creștere în legumicultură și pomicultură, fie sub formă de esteri, ca ierbicid selectiv pentru distrugerea buruienilor lemnoase.

1. Metode de obținere a acidului 2,4,5-T

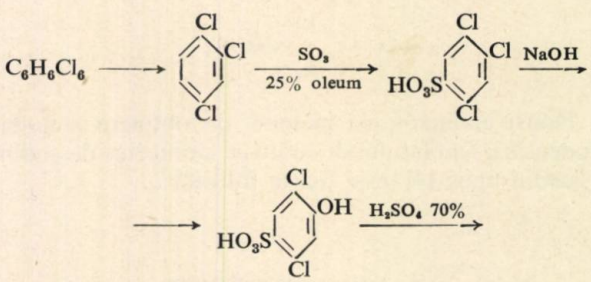
Acidul 2,4,5-T se poate obține în general după schemele de reacție prezentate în figura 1 [3]:

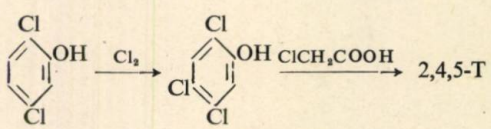


A

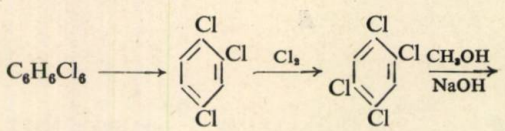


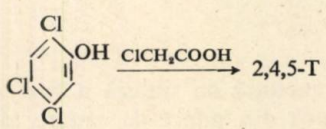
B



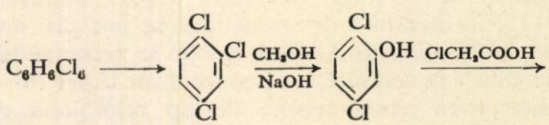


C





D



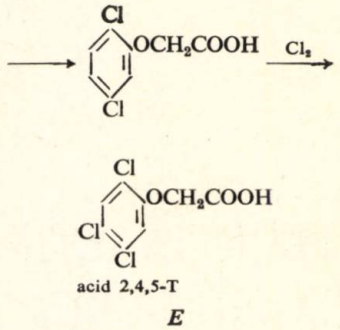
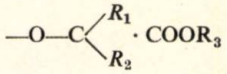


Fig. 1. Cîteva posibilităţi de obţinere a acidului 2,4,5-T.

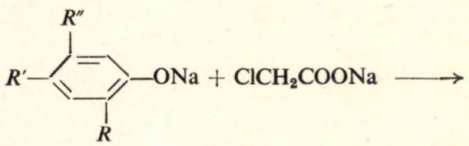
De cea mai largă utilizare se bucură procedeele *D* şi *E*. Diferenţa dintre cele două procedee constă în faptul că în procedeul *D* se transformă 1,2,4-triclorbenzenul în 1,2,4,5-tetraclorbenzen, urmînd hidroliza la 2,4,5-triclorfenol, iar în procedeul *E*, 1,2,4,-triclorbenzenul este hidrolizat la 2,5-diclorfenol, condensat cu acid monocloracetic şi clorurat la 2,4,5-T.

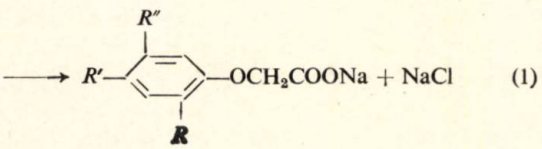
Observaţie: Clorurarea 2,5-diclorfenolului dă randamente destul de mici (35—40%) de 2,4,5-triclorfenol pur, formîndu-se cantităţi mari din alţi izomeri ca 2,3,6-triclorfenol şi 2,3,4,6-tetraclorfenol, în timp ce la clorurarea acidului 2,5-diclorfenoxiacetic rezultă acidul 2,4,5-T cu randament de 95%. [3].

Clorurarea exclusiv în „para" a acidului 2,5-diclorfenoxiacetic, a esterilor şi omologilor lor în 2,4,5-triclorderivaţi poate fi explicată, probabil, prin influenţa sterică a poziţiei „orto" datorită grupei

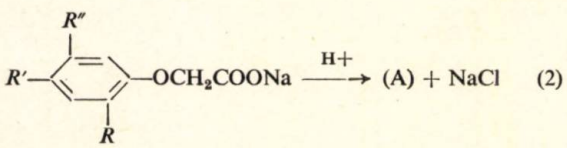


Dintre numeroasele metode de obţinere metoda condensării fenolatului de sodiu cu cloracetat de sodiu în mediu apos [4] este foarte folosită:





(1)



(2)

Această metodă de sinteză a fost modificată de multe ori, atît din punct de vedere al cantităţii de reactanţi folosiţi cît şi a modului de conducere a reacţiei. În privinţa efectuării acestei condensări [5—17] în literatura de specialitate se pot găsi multe date contradictorii. Această reacţie se recomandă să fie condusă în soluţii apoase concentrate la *p*H 10—12. Condensarea este o reacţie de tip criptoionic care decurge astfel [13]:

$$ClCH_2COONa \longrightarrow Cl^{\ominus} + {}^{\oplus}CH_2COONa \quad (3)$$

$$R-O^{\ominus} + {}^{\oplus}CH_2COONa \rightarrow R-O-CH_2COONa \quad (4)$$

Etapa lentă, determinantă de viteză, este ruperea $Cl^{\ominus}$ din molecula monocloracetatului de sodiu (3). Polaritatea mediului, temperatura înaltă de condensare, concentraţia reactanţilor accelerează acest stadiu din sinteza acizilor fenoxiacetici.

Pentru micşorarea hidrolizei monocloracetatului de sodiu se recomandă diferite condiţii: amestecarea treptată a reactivilor [5], amestecarea reactivilor sub 15°C [8], micşorarea cantităţii de apă, conducerea procesului în solvenţi neapoşi [10], introducerea unei soluţii de NaCl [12], conducerea reacţiei în prezenţa unor solvenţi organici [14].

Condiţiile cele mai bune de condensare a monocloracetatului cu 2,4,5-triclorfenolatul de sodiu par a fi:

— temperatura de 103—107°C;
— concentraţia mare a reactanţilor;
— un surplus oarecare de triclorfenol [16].

În aceste condiţii, randamentul nu se ridică totuşi peste 80—85% din cel teoretic.

Purificarea se face prin recristalizare din solvenţi organici [11, 14, 17] sau cu ajutorul pămînturilor decolorante [18].

Dintre cele cîteva posibilităţi de urmărire a procesului de condensare — determinarea randamentului în acid fenoxiacetic, determinarea cantităţii de fenolat nereacţionat, determinarea conţinutului în ioni de $Cl^{\ominus}$ — se pare că ultima se pretează cel mai bine pentru analizele industriale prin: simplitatea modului de lucru şi rapiditatea obţinerii rezultatelor, în special pe baza metodei Volhard de determinare a ionilor $Cl^{\ominus}$. Analiza acidului şi esterilor, ca şi caracteristicile principale ale acestora sînt prezentate în literatura de specialitate [19].

Din schema prezentată în figura 1, se observă că cea mai utilizată materie primă o constituie izomerii inactivi ai HCH.

Folosirea izomerilor inactivi ca materie primă în industria chimică a fost larg dezbătută în literatura de specialitate [20, 21], deoarece necesitatea unor cantităţi sporite de izomer γ-HCH inodor („Lindan", „Gammexan") pune imperios problema scăderii preţului de cost al acestuia, care este ridicat din cauza randamentului foarte mic (practic sub 15%) şi a greutăţilor de control a procesului tehnologic de separare de restul izomerilor.

În general, într-o fabricaţie bine condusă se obţin pe tona de produs γ circa 6 t produse excedentare. Scăderea preţului de cost al izomerului γ poate fi obţinută pe diferite căi, una fiind utilizarea raţională a izomerilor inactivi. Cel mai simplu mod de transformare a izomerilor inactivi HCH este dehidroclorurarea lor parţială din care rezultă un amestec de triclorbenzeni, în proporţia cea mai mare 1,2,4-triclorbenzen, izomer cu utilizări multiple.

2. Obţinerea 1,2,4-triclobenzenului

Metodele de prelucrare a izomerilor inactivi HCH la triclorbenzen se împart în două grupe principale:

a. *Procesul de dehidroclorurare în mediu bazic*

Se efectuează cel mai des cu soluţie apoasă sau alcoolică de NaOH sau KOH [22—28], suspensie apoasă de $Ca(OH)_2$ [25, 29, 30, 31], sau soluţie apoasă de NH_3 [25, 29, 32, 34]. În acelaşi mod acţionează şi sărurile de tipul KCN [25], sărurile de amoniu [32, 33], numeroase baze organice [32, 33, 35] de exemplu piridina [25], chinolina [32] etc.

Dehidroclorurarea alcalină are loc cu viteze diferite pentru diferiţi izomeri [25, 36—38], depinzînd în mod deosebit de conformaţia izomerilor. Izomerii α, γ, δ şi ε reacţionează relativ uşor, izomerul β (cu toţi atomii de clor în poziţie ecuatorială) fiind foarte rezistent la dehidroclorurarea alcalină. Soluţiile apoase de NH_3, KCN sau $Ca(OH)_2$ la presiune normală nu au efect asupra lui.

În procesul de dehidroclorurare se obţine un amestec de triclorbenzeni: 1,2,4—, 1,3,5,— şi 1,2,3-triclorbenzen, raportul dintre ei fiind în funcţie de felul bazei şi de condiţiile de lucru [39—41] precum şi de felul izomerilor supuşi dehidroclorurării [25, 39—41]. Studiile asupra dehidroclorurării alcaline a amestecurilor care se compun în special din α- şi β-HCH au arătat că cel mai mare conţinut de 1,2,4-triclorbenzen (90—95%) în produsul rezultat, se obţine folosind $Ca(OH)_2$ [30, 42]. Procesul de dehidroclorurare cu soluţii apoase sau alcoolice de NaOH sau KOH duce la apariţia triclorbenzenilor cu un conţinut de 65—77%, 1,2,4-triclorbenzen. Randamentul în triclorbenzeni la dehidroclorurarea cu soluţii alcoolice de NaOH, KOH este apropiat de cel teoretic. În funcţie de concentraţia NaOH folosit şi de condiţiile procesului se pot obţine în soluţii apoase pînă la 96% triclorbenzeni. Un rezultat asemănător se obţine şi în procedeul cu $Ca(OH)_2$ sub presiune. Randamentul procesului de dehidroclorurare cu NH_3, soluţie apoasă (la circa 10 at) depinde de conţinutul de β-HCH în materia primă, deoarece acest izomer nu suferă transformări în condiţiile menţionate.

Procesul alcalin, condus în soluţii apoase la presiune normală este de lungă durată (pentru randamente bune sînt necesare circa 10 ore). Scurtarea timpului de reacţie şi mărirea randamentului necesită folosirea presiunilor şi temperaturilor înalte [25], folosirea unor solvenţi organici [22—25], sau adaosul unor substanţe tensioactive [22]. Acest din urmă caz este foarte interesant pentru că permite scurtarea timpului de reacţie pînă la 10—20 min, la temperaturi relativ joase (105°C) [42].

b. *Procesul de dehidroclorurare catalitică şi termică*

Literatura referitoare la aceste metode de lucru este foarte bogată, dar formată în marea majoritate din patente.

Se lucrează fie prin simplă trecere a produsului topit prin reactoare de construcţie specială [43] 300—650°C, sau cu o suprapresiune de 2—10 at [44]. Metalele pulverizate au influenţă catalitică: Zn în prezenţa apei duce la benzen [45], Al şi Fe acţionează foarte energic [25], dar sînt foarte puţin selective, randamentele fiind în general sub 50%. Totuşi un brevet polonez [46] susţine obţinerea unui produs brut de 96% şi de 80% după distilare, prin trecerea vaporilor de HCH peste şpan de Fe la 380—400°C.

S-au încercat cu oarecari rezultate şi piatra ponce sau silicea [47, 48, 49]. Silicea de origină organică duce la randamente ridicate de triclorbenzen [48]. În cantitate de 2% se obţin randamente foarte mari de 1,2,4-triclorbenzen la temperaturi de 285—295°C.

Alt catalizator foarte frecvent întîlnit este cărbunele activ [25, 50—56]. Unul dintre patente recomandă cărbunele activ din cărbunii bruni [52] deoarece este mai durabil decît cărbunele de lemn. Tipul de cărbune folosit influenţează asupra randamentului de triclorbenzeni, a compoziţiei acestora şi a cineticii procesului [57].

În literatură se găsesc numeroase indicaţii privind folosirea clorurilor unor metale, în special $AlCl_3$ anhidră [58—60]. Dehidroclorurarea are loc la o temperatură relativ joasă, iar consumul de clorură de aluminiu este de 0,5—5% în raport cu HCH. Se lucrează cu randamente de 80—90%, iar produsul final conţine 81—85% 1,2,4-triclorbenzen [59]. $FeCl_3$ anhidră [51, 58, 61], $CuCl_2$, $SbCl_5$ şi $BaCl_2$ [61, 62, 63] au proprietăţi catalitice asemănătoare.

În unele patente, se recomandă drept catalizatori şi oxizi de tipul CaO, BaO, ZnO, Al_2O_3 etc.

Merită atenţie şi procesul bazat pe folosirea schimbătorilor de ioni anionici Amberlite IRA, Dowex sau a anionitului IRA-400 bazic [16], în acest caz obţinîndu-se randamente de 85% 1,2,4-triclorbenzen cu p.t. 8—10°C, la temperatura de lucru de 240°C.

Un patent englez [50] recomandă drept catalizatori combinaţii anorganice şi organice cu conţinut de azot. Triclorbenzenii obţinuţi în acest fel conţin un raport superior de 1,2,4-:1,2,3-triclorbenzen de 26 : 4, pe lîngă cantităţi mici de pentaclorciclohexan.

Formarea 2,3,4,5,6-pentaclorciclohexanului are loc şi la folosirea acizilor sulfonici alifatici sau aromatici — acidul *p*-toluensulfonic (1%) sau acidul clorsulfonic [65].

Se menţionează încercările, din care unele cu rezultate bune, făcute cu baze organice: piridina şi clorhidratul său, chinolina, piperidina [66], cu cloruri ale metalelor alcaline [63], săruri de Fe [67], schimbători de ioni — anioniţi cu azot [68], săruri ale metalelor din grupa a VIII-a cu o greutate moleculară mai mare de 60, precum şi sărurile acizilor organici (acetat de nichel) [69], oxizi şi carbonaţi de metale [70] şi altele.

Procesul de dehidroclorurare poate fi condus şi continuu [59]. Prin conducerea continuă a procesului într-un reactor de formă tubulară se facilitează reglarea temperaturii de reacţie, a timpului de contact dintre catalizator şi material şi se asigură un grad mai ridicat de reacţie, deoarece izomerii care sublimează nu părăsesc atît de repede mediul de reacţie. Ca urmare, s-au obţinut randamente mai mari de triclorbenzeni bogaţi în 1,2,4,-triclorbenzen, iar ca produs secundar tetraclorbenzen din care preponderent este 1,2,4,5-tetraclorbenzenul. S-a lucrat cu cărbuni activi care s-au pretat şi la regenerare (o singură dată) [71]. Randamente foarte bune au obţinut şi C. Popa şi colaboratorii [118].

Descompunerea termică a izomerilor de HCH fără catalizator, necesită temperaturi înalte de 400—600°C. Produsul obţinut conţine 40—70%, 1,2,4-triclorbenzen.

Tabela 1

CARACTERISTICILE PRINCIPALELOR METODE DE OBȚINERE A 1,2,4-TRICLORBENZENULUI

Nr. crt.	Felul procesului	Temperatura °C	Randament în triclorbenzeni, %	Conținutul în 1,2,4-, %	Autori	Trimiterea bibliografică
1	Hidroliza alcalină cu soluție apoasă sau alcoolică de NaOH sau KOH	Temperatura de fierbere a solventului	84—96	76—90	Huisman și Smit Anghelescu N.	[3] [21]
2	Hidroliza bazică cu suspensie apoasă de $Ca(OH)_2$	100	—	90—95	Piester, L. W.	[30] [31]
3	Hidroliza alcalină în prezența unor substanțe tensioactive Ultrawet K	105	79	72	Jenney, T. M.	[22]
4	Piroliză (proces discontinuu)	280—300	64—70	74—79	Eckstein, Z. și colab.	[66]
5	Piroliză (proces discontinuu)	250—280	92	—	Huisman și Smit	[3]
6	Piroliză (proces continuu)	350	70	79	Eckstein, Z. și colab.	[71]
7	Cataliză cu $AlCl_3$ anhidră	190—230	70—75	85—90	Eckstein, Z. și colab.	[66]
8	Cataliză cu cărbune activ, marca Carbopol Z-4	215—230	80	79—81	Eckstein, Z. și colab.	[66]
9	Cataliză cu cărbune activ, marca Carbopol Z-extra (proces continuu)	250—300	85	75—83	Eckstein, Z.	[71]
10	Cataliză cu cărbune activ granulat tip STAS	250—270	96,3	—	Popa, C. și colab.	[118]
11	Cataliză cu clorhidrat de piridină	200	84	84	Eckstein, Z. și colab.	[66]
12	Cataliză cu schimb de ioni: IRA — 400 bazic	240	85	85	Galat, Al.	[16]

Într-un procedeu continuu de obținere a triclorbenzenilor, vaporii izomerilor de HCH sînt trecuți peste cărbune activ în prezența Cl_2 care este introdus ca activator de cataliză sau ca adaos în proces cu scopul de a îmbogăți produsul în 1,2,4-triclorbenzen [72].

La studierea unui catalizator trebuie să se țină seama de prețul și accesibilitatea lui precum și de condițiile de lucru în procesele industriale.

Procesul de dehidroclorurare alcalină, termică sau catalitică, este dependent de structura izomerilor. Lucrările fundamentale ale lui Cristol [37, 73] și Corey [74, 75] au arătat că viteza procesului de dehidroclorurare alcalină diferă în funcție de tipul de izomeri. Studii aprofundate asupra comportării diferiților izomeri tratați separat ca și asupra amestecurilor tehnice de izomeri HCH la dehidroclorurarea catalitică au fost făcute de Z. Eckstein și colaboratorii [42, 57, 66, 71, 76].

Se remarcă rezistența deosebită a izomerului β la dehidroclorurarea alcalină, ca și la dehidroclorurarea termică sau catalizată de cărbunii activi și a izomerului α la dehidroclorurarea catalitică cu $AlCl_3$ [76], ceea ce demonstrează mecanismele diferite ale proceselor de dehidroclorurare. Această inerție este mult diminuată de prezența celorlalți izomeri în proces fapt folositor în cazul dehidroclorurării unui amestec tehnic.

In toate cazurile se obține, fie un amestec de izomeri de triclorbenzen la dehidroclorurarea alcalină fie un amestec mai eterogen cuprinzînd izomeri de triclorbenzen, diclorbenzen, tetraclorbenzen și chiar pentaclorbenzen la dehidroclorurarea termică sau catalitică, 1,2,4-triclorbenzenul avînd o pondere mare.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele unora din principalele metode de lucru.

Din această trecere în revistă a principalelor procedee de obținere a izomerilor de triclorbenzen se pot trage cîteva concluzii imediate: procedeul de dehidroclorurare în mediul bazic se caracterizează prin randamente mai mari în 1,2,4-triclorbenzen dar are dezavantajul că 50% din clorul total al HCH se pierde sub formă de NaCl. Procedeele termice sau catalitice oferă avantajul economiei de alcalii, HCl putînd fi recuperat și folosit în alte scopuri, dar realizarea tehnică prezintă dificultăți necesitînd materiale rezistente la acțiunea puternic corosivă a reactanților la temperaturi în jur de 300°C.

Metodele de analiză ale amestecurilor sînt diferite și anume: analiza termică a lui Van der Linden [39] prin care se determină conținutul în 1,2,4-triclorbenzen dintr-un amestec de izomeri de triclorbenzen din diagrame binare și ternare ale punctelor de solidificare, fie analizele prin spectroscopie în infraroșu [77—87], sau prin cromatografie de gaze [88, 89], numărul articolelor referitoare la ultimele analize fiind în continuă creștere.

Amestecul tehnic de triclorbenzeni are utilizări limitate ca: solvent sau component al uleiurilor de

transformatori; acestea însă nu rezolvă decît în mică măsură problema utilizării izomerilor inactivi.

Direcțiile de prelucrare mai raționale sînt legate de transformarea chimică, de exemplu:

— sinteza hexaclorbenzenului prin clorurarea triclorbenzenului; acest proces poate fi condus într-o singură treaptă direct din izomerii inactivi de HCH prin combinarea proceselor de dehidroclorurare cu clorurarea triclorbenzenilor formați;

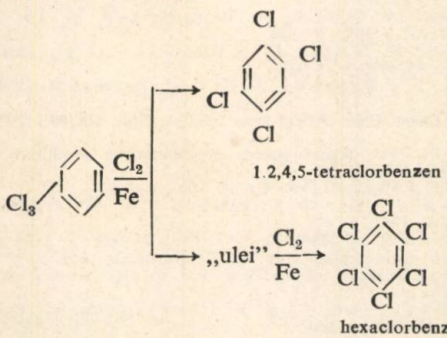
— sinteza 1,2,4,5-tetraclorbenzenului care poate fi hidrolizat la 2,4,5-triclorfenol, folosit ca intermediar al unei serii de produse printre care și ierbicidul 2,4,5-T;

— sinteza 2,4,5,4′-tetraclordifenilsulfonei cunoscută sub denumirea de *Tedion V*18, ca acaricid [90].

În general aceste combinații pot fi materii prime prețioase pentru sinteza multor produse de valoare [4, 20]. Utilizările, destul de complet prezentate de Fürst și Dietz [20] și N. Anghelescu [21], permit folosirea complexă și completă a izomerilor inactivi, dar pentru o serie dintre ele se cere izomerul 1,2,4-triclorbenzen pur. Singura metodă utilizată în prezent este rectificarea amestecului tehnic în coloane foarte eficace, tensiunile de vapori ale celor trei izomeri fiind foarte apropiate. Obținerea 1,2,4-triclorbenzenului pe scară tehnică necesită o analiză amănunțită a acestei probleme pentru determinarea acelui ansamblu de parametri, cel mai justificat din punct de vedere economic. Rectificarea unui amestec de triclorbenzeni a constituit o preocupare pentru Livar și Stota [91] care au rezolvat problema pe scară de laborator în coloane cu 100 talere teoretice și a lui J. Orlowski și colaboratorii [92] care au dat o rezolvare la nivel industrial justificată și de o serie de considerații economice.

Dacă se poate renunța la separarea izomerilor de triclorbenzen, printr-o metodă simplă [93], se ajunge la 1,2,4,5-tetraclorbenzen, un intermediar important în una din posibilitățile de obținere a 2,4,5-T (*D* fig. 1). În amestecul tehnic de izomeri se introduc maximum 40% din cantitatea de clor teoretic necesară pentru clorurarea triclorbenzenilor la tetraclorbenzen, la temperaturi mai mari de 100°C. Sub acțiunea catalitică a Fe se obține o soluție cu circa 40% tetraclorbenzen în triclorbenzen din care după răcire cristalizează 1,2,4,5-tetraclorbenzen. Cristalele se separă prin centrifugare, iar lichidul-mumă conținînd triclorbenzeni și circa 5% tetraclorbenzeni, „ulei", se clorurează la hexaclorbenzen.

Indicații referitoare la metodele de lucru principial asemănătoare cu aceasta sînt destul de numeroase în literatură [94—97]. Reprezentarea lor schematică este următoarea:



O altă metodă de lucru posibilă este următoarea: triclorbenzenul brut, obținut la dehidroclorurarea alcalină poate fi transformat în 2,5-diclorfenol prin hidroliză alcalină în soluții metanolice iar 2,5-diclorfenolul se separă de restul izomerilor prin cristalizare [3].

4. Obținerea clorfenolilor, intermediari în obținerea 2,4,5-T

Metodele tehnice de obținere a clorfenolilor din policlorbenzen, folosite pînă în prezent, se împart în două grupe:

— hidroliza clorbenzenilor într-un mediu alcoolic sau apos alcalin, la temperatură de 100—300°C și la presiune mărită [3, 98—107, 112];

— trecerea vaporilor de derivați cloruraţi împreună cu vapori de apă peste catalizatori de silicagel impregnați cu cloruri de Cu și Fe la circa 600°C [108—109], sau peste fosfați la 370—500°C [110, 111].

Greutățile principale ale hidrolizei în fază lichidă sînt folosirea autoclavelor de presiune înaltă, incomode, în special la prelucrarea unor cantități mari de materii prime și obținerea unor clorfenoli impurificați cu produse secundare.

În fază gazoasă se obțin randamente destul de mici de clorfenoli, iar aparatura se corodează din cauza HCl rezultat în timpul reacției.

Cel mai convenabil procedeu pare a fi hidroliza la presiune ordinară a policlorbenzenilor. Folosind ca mediu de reacție alcooli polihidroxilici se poate obține o temperatură de reacție corespunzător de ridicată necesară pentru înlocuirea —Cl cu —OH [113, 114, 116]. Procesul are loc cu randamente progresiv bune la tri-, tetra- și pentaclorbenzen datorită creșterii mobilității clorului prin însumarea efectelor inductive ale atomilor de clor; nu se obțin produse secundare, de exemplu eteri, cum se întîmplă la hidroliza cu alcooli monohidroxilici. Regenerarea glicolului folosit ca mediu de reacție se face cel mai bine prin distilarea azeotropă cu ciclohexanol sau toluen [114], glicolul regenerat avînd o puritate satisfăcătoare pentru a fi refolosit. 2,4,5-Triclorfenolul obținut se extrage cu eter etilic sau benzen, după acidularea soluției obținute pînă la *p*H=4.

În afară de importanța pe care o prezintă pentru obținerea acidului 2,4,5-T, 2,4,5-triclorfenolul se utilizează și în sinteza altor produși ca 2,2′-dihidroxi-3,5,6,3′,5′,6′-hexaclordifenilmetanului (*G* — 11), un bactericid foarte apreciat, sau 3,4,6-triclorsaligeninei din care s-au preparat o serie de derivați acilați prin acțiunea clorurilor acizilor fenoxiacetici.

5. Concluzii

Acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic se obține cu randamente globale variind între 40—50% calculate față de amestecul de izomeri HCH. Alături de el din produsele intermediare se pot obține o serie de alte produse insecticide, acaricide sau cu alte întrebuințări.

În S.U.A. în anul 1952, producția de acid 2,4,5-T a fost de 4 mil. pounds (circa 1 810 t) [117], cifră destul de grăitoare asupra cantităților utilizate ținînd cont, bineînțeles și de faptul că S.U.A. exportă o parte din producție. Producția de acid 2,4,5-T nu poate consuma însă decît o parte din izomerii inactivi.

În contextul unei valorificări complexe, capabilă să consume cantitățile mari de clor și benzen imobilizate în acești izomeri, fabricarea acidului 2,4,5-T poate juca un rol important. După acest principiu, producerea unei game variate de produse de valoare, funcție de necesarul economiei naționale, ar duce la scăderea substanțială a prețului de cost al izomerului γ.

Bibliografie

1. Popa, C. și Drimuș, R. Chimia produselor fitofarmaceutice Editura tehnică, București, 1965.
2. Eckstein, Z., Maszezynski, W. și Sobotka, W. În: Przem. Chem. **35**, nr. 12, 1956, p. 167.
3. Huisman, H. O. și Smit, A. În: Rec. Trav. Chim. Pays Bas **74**, 2, 1955, p. 155.
4. Melnicov, N. N. și Başkakov, A. I. Himiia gherbițidov i stimulatorov rosta rastienij, ed. II, Goshimizdat, Moscova, 1962.
5. Marshall, R. H. și Perilstein, L. W. Patent S.U.A. 2805251, 1957; CA **52**, 1958, p. 2 917 e.
6. Cooper, R. H. Patent S.U.A. 2767211, 1956; CA. **51**, 1957, p. 3 082 b.
7. Fridman, S. G. În: J. Obș. Him. **24**, 1954, p. 642.
8. Gillies, A. și Chipman, H. R. Patent Canada 547787, 1957; CA **52**, 1958, p. 2 327 a.
9. Richardson, K. Patent S.U.A. 2723993, 1955: CA **50**, 1956, p. 10 779 d.
10. Gilbert, E. și Tryon, S. Patent S.U.A. 2830083, 1958: CA **52**, 1958, p. 14 688 f.
11. Warren, C. J. Patent Canada 504810, 1954: CA **50**, 1956, p. 13 994 d.
12. Plump, R. E. Patent S.U.A. 2659753, 1953: CA **49**, 1955, p. 1 103 c.
13. Eckstein, Z., Ciepieniko, W., Grochowski, E., Sobotka, W. și Zaszozynska B. În: Przemysl Chem. **36**, nr. 7, 1957, p. 390.
14. Gillies A. și Chipman, H. R. Patent S.U.A. 2674622, 1954: CA **49**, 1955, p. 5 526 b.
15. Heurich, G. J. Patent S.U.A. 2598692, 1952: CA **47**, 1953, p. 3 349 h.
16. Galat, Al. În: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 3 890.
17. Pokoruy, R. În: J. Am. Chem, Soc. **63**, 1941, p. 1 768.
18. Gillies, A. și Chipman, H. R. Patent S.U.A. 2674623, 1953: R. J. chim. 1955, p. 17 119.
19. * * * Specifications for Pesticides, ed. II. World Health Organisation, Geneva, 1961.
20. Fürst, H. și Dietz, H. I. În: Chem Techn. **9**, 1957, p. 657.
21. Anghelescu, N. În: Rev. Chimie, **11**, nr. 8, 1960, p. 458.
22. Jenney, T. M. Patent S.U.A. 2745883, 1956: CA **50**, 1956, p. 16 848 h.
23. Kato, S. În: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **54**, 1951, p. 586: CA **48**, 1954, p. 2 622 d.
24. Akamatsu, M. și Harakava, J. Patent jap. 1949, ('51): CA **47**, 1953, p. 4 907 e.
25. Bezobrazov, J. N., Molcianov, A. V. și Gar, K. A. Geksacloran, Goshimizdat. 1958, Moscova.
26. Nakajima, M., Niguchi, T., Samo, S. și Suguira, A. În: Botyu-Kagaku **15**, 1950, p. 93: CA **44**, p. 10 245 b.
27. Akamatsu, M. și Watanabe, K. În: Botyu-Kagaku **16**, 1951, p. 90; CA, **45**, 1951, p. 10 470 i.
28. Günther, F. A. și Blinn, R. C. În: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 1 215.
29. Chodkowski, E., Kaszubska, J. și Staniewski, W. În: Zeszyty Nauk. Politech. Szczec. **1**, 1960, p. 39.
30. Piester, L. W. Patent S.U.A. 2724033, 1955: CA: **50**, 1956, p. 2 914 f.
31. Piester, L. W. Patent S.U.A. 2724003, 1955; CA. **50**, 1956, p. 7 385 a.
32. Grassl, G. Patent R.F.G. 1002302, 1957; Chem. Zbl. p. 8 357, 1957,
33. Moutes, G. E. Patent S.U.A. 2725404, 1955; CA **50**, 1956. p. 3 704 a.
34. * * * Patent Jap. 5267('52); CA **48**, 1954, p. 8 821 d.
35. Majunder, S. și Prigale, S. În: Chem. Ind. (Düesseldorf) **12**, 1955, p. 1 739.
36. Kauer, K. C., Duvall, R. D. și Alquist, R. L. În: Ind. Eng. Chem. **39**, 1947, p. 1 335.
37. Cristol, S. J. În: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1947, p. 340.
38. Luther, H. Koelbel, N., Ruschenburg, E. și Lapke, F. În: Z. Naturforsch. **46**, 1949, p. 133; CA **44**, 1950, p. 3 446 c.
39. Van der Linden, Th. În: Ber. **45**, 1912, p. 231.
40. Orioff, H. și Kolka, A. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 5 484.
41. Hughes, E. D. Ingold, C. K. și Pasternak, R. În: J. Chem. Soc. 1953, p. 3 832.
42. Echstein, Z. și Orlowski, J. În: Przemysl Chem. **40**, nr. 2, 1961, p. 102.
43. Giraitis, A. P., Humphreys, D. D. și Leeper, T. A. Pat. SUA 2756813, 1956; Chem. Zbl. 1958, p. 4 324.
44. Schmitz, F. W. Patent S.U.A. 2768216, 1956; Chem. Zbl. 1958, p. 4 625.
45. * * * Patent Jap. 2972 ('52); CA **48**, 1954, p. 2 096 h.
46. Stamiewski, W. Patent polon. 45546, 1962; CA 59, 1963, p. 2 710 h.
47. von Blumencron, M. și Schlecht, H. Patent R.F.G. 1009609, 1957; Chem. Zbl. 1957, p. 14 136.
48. Humphreys, D. D. Patent S.U.A. 2729686, 1956: Chem. Zbl, 1957, p. 1 294.
49. Schering, A. G. Patent austr. 191397, 1957; Chem. Zbl. 1958, p. 9 062.
50. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 730019, 1955; Chem. Zbl. 1957, p. 14 203.
51. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 738011, 1955; CA, **50**, 1956, p. 8 128 a.
52. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 741203, 1955; CA, **50**, 1956, p. 12 106 i.
53. Kolka, A. și Orloff, H. D. Patent S.U.A. 2729683, 1956; CA **50**, 1956, p. 7 385 b.
54. McCoy, G. și Kyker. G. D. Patent S.U.A. 2914573, 1959: Chem. Zbl. 1960, p. 14 185.
55. * * * Patent franc. 1018738, 1953; Chem. Zbl. 1956, p. 2 883.
56. Eckstein, Z. Mazanek, Zd. și Orlowski, J. Patent polon. 46051, 1962; CA. **60**, 1964, p. 451 h.
57. Eckstein, Z., Mazankowa, Zd. Orlowski, J. În: Przemysl Chem. **40**, nr. 4, 1961, p. 211.
58. Johnson, A. N. Patent S.U.A. 2742508, 1956; CA **50**, 1956, p, 16 848 h.
59. * * * Dow Chemical Co. Patent S.U.A. 2569441, 1951; CA **46**, 1952, p. 4 567 e.
60. Klosa, J. În: Pharmazie **8**, 1953, p. 582.
61. * * * Ethyl Corp. Patent franc. 1064845, 1952; Chem. Zbl. 1955, p. 7 554.
62. Rütgeswerke, A. G. Patent franc. 1056535, 1952,; Chem. Zbl. 1955, p. 6 196.
63. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 728003, 1955; CA **50**, 1956, p. 5 738 i.
64. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 719601, 1952; CA **49**, 1955, p. 6 996 d.
65. Sperber, H. și Becke, F. Patent R.F.G. 963509, 1957; CA 53, 1959, p. 11 309 d.
66. Orlowski, J. Mazankowa, Zd. și Eckstein, Z. În: Angew. Chem. **41**, nr. 11, 1962, p. 649.
67. Pujol Guitart, P. Patent span. 226330, 1956; CA **50**, 1956, p. 16 855 d.
68. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 719001, 1954.
69. * * * Ethyl Corp. Patent brit. 720441, 1954; Chem. Zbl., 1956, p. 1 448.
70. Rütgeswerke, A. G. Patent brit. 717007, 1954: CA **49**, 1955, p. 3 464 f.
71. Echstein, Z., Mazankowa, Zd. și Orlowski, J. În: Przemysl Chem. **41**, nr. 12, 1962, p. 705.
72. Churchill, J. W. Patent franc. 1048239, 1953; Chem. Zbl. 1955, p. 8 498.
73. Cristol, S. J. și Fix, D. D. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 2 647.
74. Corey, E. J. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 2 301.
75. Corey, E. J. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 3 297.
76. Orlowski, J. și Echstein, Z. În: Przemysl, Chem. **40**, nr. 11, 1961, p. 643.
77. Scherer, J. R. și Erans, J. C. În: Spectrochim. Acta **19**, nr. 11, 1963, p. 1 739 (in English).
78. Saegi, S. În: Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 1962, p. 442.
79. Saegi, S. și Leitch, L. În: Compt. Rend. **249**, 1959, p. 2 307; CA **54**, 1960, p. 10 513 d.
80. Lecomte, J. În: Compt. Rend. **248**, 1959, 1941.
81. Saegi, S. și Mashiko, Y. În: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 57, 1954, p. 205.
82. Hudson, R. L. În: Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1 717.
83. Kiley, L. R. În: Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1 896.
84. Bordenstein, S. B., Djagazpanian, R. V. și Zetkin, V. J. În: Zavodsk. Lab. **26**, 1960, p. 167.
85. Livař, M. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27**, 1961, p. 425.
86. Lukasiewicz – Ziarkowska, Z. În: Jenaer Rundschau **1**, 1964, p. 71.
87. Lukasiewicz – Ziarkowska, Z. În: Chem. Anal. **11**, 1966, p. 309.
88. Nadeau, H. G. și Dudley, Oaks, Jr. În: Anal. Chem. **33**, 1961, p. 1 157.
89. Hrivnak, J. și Štota, Z. În: Chem. Zvesti **18**, 1964, p. 692.
90. Huisman, H. O., Uhlenbrock, J. H. și Meltzer, J. În: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **77**, 1958, p. 103.
91. Livař, M. și Štota, Z. În: Chem. Zvesti, **10**, 1956, p. 436.
92. Cieslak, M. Koperska, M. și Orlowski, J. În: Przemysl Chem., **43**, nr. 10, 1964, p. 554.
93. Magdolen, T. și Štota, Z. În: Chem. Průmysl, **8**, (33), nr. 1, 1958, p. 11.
94. Eckstein, Z., Ejmocki, Z. și Gwiozdecka, J. În: Przemysl Chem. **39**, nr. 10, 1960, p. 616.
95. Kissling, L. F. Patent S.U.A. 2805264, 1957; CA. **52**, 1958, p. 2 906 a.
96. Bareis, C. W. Patent S.U.A. 2938929, 1960; CA **54**, 1960, p. 24 574h.
97. Clarke, J. și Hall, S. N. Patent S.U.A. 2843637, 1958; CA **53**, 1959, p. 4 205 i.
98. Hollemann, A. În: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, **37**, 1917, p. 195.
99. * * * Patent belg. 510371, 1952; CA **52**, 1958, p. 10 484 h.
100. Ohto, N. și Kagani, K. În: Rept. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo **47**, 1952, p. 327; CA, **48**, 1954, p. 9 941 f.
101. Troianov, I. A. Șein, S. M. și Ignatov, V. A. În: Him, Prom. **3**, 1961, p. 213.
102. Harrison, W. S., Peters, A. T. și Rowe, F. M. În: J. Chem. Soc. 1943, p. 235.
103. Pallutz, H. și Stessun, A. Pat. RDG. 13596, 1957; CA **53**, 1959, p. 11 309 c.
104. Widiger, A. H. Hr. și Aaron, M. L. Pat. SUA 2799713, 1957; CA **52**, 1958, p. 2 070 d.
105. Cooper, H. D. Pat. SUA 2914558, 1959; CA **54**, 1960, p. 15 320 b.
106. Fike, E. A. și Seaton, W. H. Pat. SUA 3055950, 1962; CA **58**, 1963, p. 8 974 h.
107. * * * Diamond Alkali Co. Pat. franc. 1357970, 1964; CA **61**, 1964, p. 6 957 h.
108. Langenbeck, W., Fürst, H. și Reinisch, G. În: J. Prakt. Chem. **4**, nr. 2, 1955, p. 308.
109. Langenbeck, W., Fürst, H. și Reinisch. G. Pat. RDG 12220, 1956; CA **53**, 1959, p. 6 160 c.
110. Naumov, A. I. și Lapteva, Z. G. În: J. Obș. Him. **26**, 1956, p. 1 647.
111. * * * Hooker Chem. Corp. Patent belg. 620276, 1962; CA **59**, 1963, p. 511 e.
112. Vorojtov, N. N. Osnovî sinteza promejutocinîh produktov i krasitelej GNTU, Moscova.
113. * * * Patent S.U.A. 2952702, 1960; CA 55, 1961, p. 4 471.
114. Chrzczonowicz, St. și Koszubska, J. În: Przemysl Chem. **44**, nr. 8, 1965, p. 448.
115. Galat, A. Patent S.U.A. 2803670, 1957; CA. 52, 1958, p. 2 071 e.
116. Gőrög, L. În: Nehezveguip. Kut. Int. Közlemen., **1**, 1959, p. 309.
117. Frear, D. În: Chemistry of the Pesticides, ed. II, Acad. Press, New-York, 1961.
118. Popa, C., Răducanu, C. și Ștefănescu, A. În: Rev. Chimie, **15**, nr. 10, 1964, p. 601.

M. Bogdan și D. Grigoriu

Unele aspecte termodinamice ale procesului de extracție lichidă cu doi solvenți parțial miscibili, folosit la separarea diferitelor serii omologe de hidrocarburi. I

Devierile de la comportarea ideală a soluțiilor de neelectroliți prezintă un interes deosebit în cercetarea și proiectarea proceselor de separație. Pentru amestecurile care conțin unul sau mai mulți componenți polari, comportarea acestor soluții nu poate fi apreciată cantitativ numai din considerente teoretice, ci sînt necesare și unele date experimentale. Numărul acestor date poate fi sensibil micșorat prin folosirea unor relații termodinamice, ca de exemplu acelea dintre căldurile parțial molare de amestecare și concentrația amestecului studiat.

Prezenta lucrare urmărește stabilirea unor asemenea relații privind influența principalilor factori ai procesului de extracție, în bioxid de sulf și heptan asupra separării diferitelor serii omoloage de hidrocarburi.

1. Efectul temperaturii

Datele experimentale obținute de autori [3] arată că temperatura are un efect slab asupra variației principalelor caracteristici ale procesului de extracție studiat (selectivități, coeficienți de distribuție) și anume separarea alchilnaftalinelor de alchilbenzeni, cu bioxid de sulf și heptan. La diluție infinită aceasta este valabil indiferent de seriile omologe de hidrocarburi considerate [1, 2, 5].

În cele ce urmează se vor deduce ecuațiile termodinamice, în condiții de diluție finită, care exprimă această variație și se va stabili mărimea și semnificația efectului termic, care este determinant pentru gradientul de temperatură al caracteristicilor procesului de extracție.

În cazul extracției cu un singur solvent, în condiții de diluție finită, T r e y b a l [4] arată că, în soluția de rafinat variația coeficientului de activitate a componentului 1 cu temperatura se poate exprima prin relația:

$$d \log \gamma_{1_R} = \frac{(\bar{H}_{1_R} - H_1)\, d\,(1/T)}{2{,}3\ R} = \frac{\Delta\bar{H}_{1_R}\ d\ (1/T)}{2{,}3\ R}, \quad (1)$$

în care:

γ_{1_R} este coeficientul de activitate al componentului 1 în soluția de rafinat;

$\bar{H}_{1_R}$ — entalpia parțial molară a componentului 1 în soluția de compoziție dată;

H_1 — entalpia molară a componentului 1 în stare pură;

ΔH_{1_R} — căldura parțial molară de amestecare a componentului 1, în soluția de compoziție dată.

Scriind expresia analogă pentru componentul 1 în soluția de extract și scăzînd-o din ecuația (1), se obține:

$$d \log \frac{\gamma_{1_R}}{\gamma_{1_E}} = d \log m_1 = \frac{(\bar{H}_{1_R} - \bar{H}_{1_E})\, d(1/T)}{2{,}3\ R}, \quad (2)$$

în care:

m_1 este coeficientul de distribuție al componentului 1, concentrațiile din care se calculează fiind exprimate în % moli;

$\bar{H}_{1_R} - \bar{H}_{1_E}$ — căldura parțial molară care intervine la transferul componentului 1 din soluția de extract în aceea de rafinat.

O relație similară se poate scrie și pentru un alt component 2.

Asemenea ecuații sînt evident valabile și pentru cazul extracției cu doi solvenți parțial miscibili, ținînd cont de compozițiile fazelor respective.

Scriind ecuația (2) pentru componentul 1 și 2, și scăzînd relațiile obținute una din cealaltă, va rezulta expresia care redă variația selectivității cu temperatura:

$$d \log \frac{m_1}{m_2} = d \log \beta =$$

$$= \frac{[(\bar{H}_{1_R} - \bar{H}_{1_E}) - (\bar{H}_{2_R} - \bar{H}_{2_E})]\, d(1/T)}{2{,}3\ R} = \frac{\Sigma\bar{H}\, d(1/T)}{2{,}3\ R} \quad (3)$$

în care:

β este selectivitatea separării componentului 1 de 2;

$\Sigma\bar{H}$ — diferența dintre căldurile parțial molare la transferul componenților 1 și 2 din soluția de extract în cea de rafinat.

Această ecuație considerînd $\Sigma\bar{H}$ constant, se poate integra sub forma generală:

$$\log \beta = \frac{\Sigma\bar{H}}{2{,}3\ RT} + \mathrm{I} \quad (4)$$

sau în intervalele T_1 și T_2:

$$\log \frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\Sigma\bar{H}}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (5)$$

unde β_1 și β_2 sînt selectivitățile la temperaturile T_1 și T_2

Rezultatele experimentale obținute la separarea α-metilnaftalinei (α mN), de fracțiunea de diizopro-

pilbenzeni (DIPB), precum şi de toluen (T), prin extracţie cu bioxid de sulf (raţie de 4/1 în greutate) şi heptan (raţie de 2/1 în greutate) [3] sînt prezentate în tabela 1, figura 1 şi figura 2.

Tabela 1

COEFICIENŢII DE DISTRIBUŢIE ŞI SELECTIVITĂŢILE OBŢINUTE LA SEPARAREA α-METILNAFTALINEI DE FRACŢIUNEA DE DIIZOPROPILBENZENI, PRECUM ŞI DE TOLUEN [3]
RAŢIA SO_2/AMESTEC AROMATIC: 4/1
RAŢIA HEPTAN/AMESTEC AROMATIC: 2/1
CONCENTRAŢIA α-METILNAFTALINEI, RESPECTIV A TOLUENULUI ÎN AMESTECUL AROMATIC: 50% GR.

Temperatura, °C	Coeficienţi de distribuţie *		Selectivitatea β, la separarea α mN de DIPB	Coeficienţi de distribuţie *		Selectivitatea β, la separarea α mN de toluen
	αmN, m_1	DIPB, m_2		α mN, m_1	toluen, m_2	
—20	1,055	0,222	4,75	2,00	0,877	2,28
—30	1,000	0,199	5,03	1,94	0,825	2,36

* Calculaţi din concentraţii exprimate în % moli.

Deoarece variaţia $\log \beta - 1/T$ este lineară în ambele separări considerate, din ecuaţia (5) s-a calculat pentru efectul termic $\Sigma\overline{H}$ o valoare de 660 cal/g mol în cazul separării α-metilnaftalinei de fracţia de dizoproprilbenzeni şi de 398 cal/g mol pentru separarea α-metilnaftalinei de toluen.

Ecuaţia (4) poate fi scrisă sub formă exponenţială şi ţinînd seama de valorile de mai sus, se ajunge la următoarea expresie a variaţiei selectivităţii cu temperatura la separarea α-metilnaftalinei de diizopropilbenzeni:

$$\beta = \text{const.}\ e^{\frac{\Sigma H}{RT}} = 1{,}27\ e^{\frac{660}{RT}} \qquad (6)$$

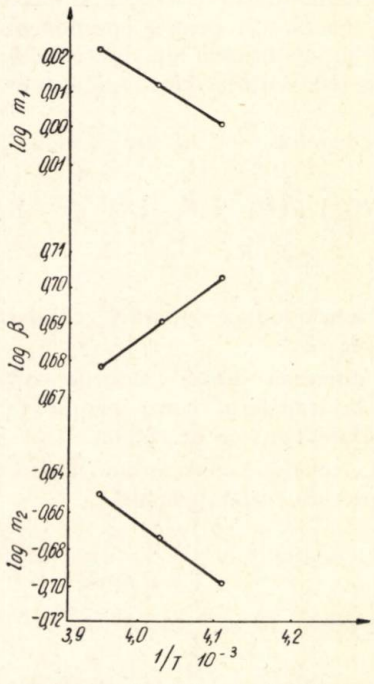


Fig. 1. Variaţia logaritmului selectivităţii şi al coeficienţilor de distribuţie cu inversul temperaturii absolute în cazul separării α-metilnalftalinei de diizopropilbenzeni.
Raţia SO_2/amestec aromatic: 4/1.
Raţia heptan/amestec aromatic: 2/1.

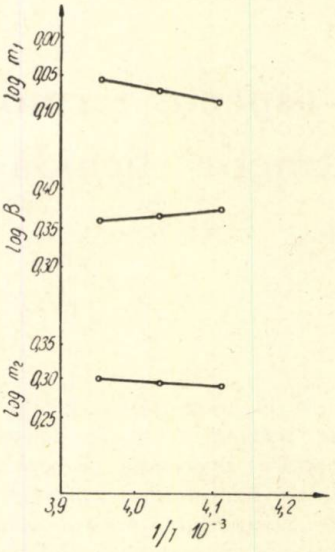


Fig. 2. Variaţia logaritmului selectivităţii şi a coeficienţilor de distribuţie în cazul separării α-metilnaftalinei de toluen, cu inversul temperaturii absolute.
Raţia de bioxid de sulf: 4/1.
Raţia de *n* heptan: 2/1.

Pentru cazurile examinate, şi variaţia coeficienţilor de distribuţie cu inversul temperaturii absolute este practic lineară (fig. 1 şi 2). În această situaţie, ecuaţiile care exprimă variaţia $\log m$ cu $1/T$ (obţinute din integrarea ecuaţiei 2), sînt:

$$\log \frac{m_1(T_2)}{m_1(T_1)} = \frac{\overline{H}_{1_R} - \overline{H}_{1_E}}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (7)$$

$$\log \frac{m_2(T_2)}{m_2(T_2)} = \frac{\overline{H}_{2_R} - \overline{H}_{2_E}}{2{,}3\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (8)$$

Din aceste ecuaţii se obţin valorile:

		α-metilnaftalină de diizopropilbenzeni	α-metilnaftalină de toluen
$\Sigma H_1 = \overline{H}_{1_R} - \overline{H}_{1_E}$,	cal/g mol	— 571	—343
$\Sigma H_2 = \overline{H}_{2_R} - \overline{H}_{2_E}$,	cal/g mol	—1 280	—770

Valorile negative ale acestor diferenţe de călduri (ca urmare a scăderii valorii coeficienţilor de distribuţie cu scăderea temperaturii) se datoresc faptului că în soluţiile de extract entalpiile parţial molare ale α-metilnaftalinei şi diizopropilbenzenilor sînt mai mari decît în soluţiile de rafinat. Diferenţa dintre căldurile parţial molare la transferul α-metilnaftalinei şi diizopropilbenzenilor din soluţia de extract în cea de rafinat ($\Sigma\overline{H}$) este pozitivă, deoarece entalpiile parţial molare la transferul diizopropilbenzenilor sînt mai negative decît la transferul α-metilnaftalinei.

Valoarea mică pentru $\Sigma\overline{H}$, a cărei semnificaţie a fost discutată, determină variaţia mică cu temperatura a principalelor caracteristici ale procesului de extracţie.

2. Efectul naturii hidrocarburilor supuse extracției cu doi solvenți

Într-o lucrare anterioară [3], autorii au constatat că logaritmul selectivității la separarea unei alchilnaftaline (α-metilnaftalină) de diferite hidrocarburi benzenice (benzen, toluen, etilbenzen, izopropilbenzen și fracțiunea de diizopropilbenzeni) sau a unei hidrocarburi alchilbenzenice (fracțiunea de diizopropilbenzeni) de diferite alchilnaftaline (naftalină, α-metilnaftalină, dimetilnaftaline), variază practic linear cu numărul de atomi de carbon din catenă, în condițiile de extracție folosite.

În cele ce urmează se deduc ecuațiile dreptelor stabilite experimental, semnificația liniarității constatate și posibilitățile de valorificare a relațiilor deduse.

a. *Hidrocarbura alchilbenzenică variabilă*

Ecuația dreptei care arată variația logaritmului selectivității la separarea α-metilnaftalinei de diferite hidrocarburi alchilbenzenice, cu numărul de atomi de carbon din catena acestora, la −25°C (fig. 3) [3] poate fi scrisă astfel:

$$\log \beta = 0{,}0611\ n + 0{,}31 \tag{9}$$

în care n este numărul de atomi de carbon în catena hidrocarburilor alchilbenzenice.

Ecuația (9) scrisă pentru două hidrocarburi alchilbenzenice cu $n+1$ și respectiv n atomi de carbon, duce la relația:

$$\log \frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} = 0{,}0611 \tag{10}$$

adică pentru o temperatură dată, logaritmul raportului selectivităților a două hidrocarburi aromatice monociclice diferențiate cu un atom de carbon în catenă este constant și egal cu înclinarea dreptei menționate.

Scriind ecuația (4) pentru separarea α-metilnaftalinei (componentul 1) de o hidrocarbură alchilbenzenică (componentul 2), o dată cu $n+1$, a doua oară cu n atomi de carbon în catenă, rezultă:

$$\log \beta_{n+1} = \frac{(\bar{H}_{1,R} - \bar{H}_{1,E})_{n+1} - (\bar{H}_{2,n+1,R} - \bar{H}_{2,n+1,E})}{2{,}3\,RT} + I_{n+1} = \frac{\Sigma \bar{H}_{n+1}}{2{,}3\,RT} + I_{n+1} \tag{11}$$

$$\log \beta_n = \frac{(\bar{H}_{1,R} - \bar{H}_{1,E})_n - (\bar{H}_{2,n,R} - \bar{H}_{2,n,E})}{2{,}3\,RT} + I_n = \frac{\Sigma \bar{H}_n}{2{,}3\,RT} + I_n \tag{12}$$

Scăzînd cele două ecuații se obține:

$$\log \frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} = \frac{\Sigma \bar{H}_{n+1} - \Sigma \bar{H}_n}{2{,}3\,RT} + \Delta i = \frac{\Sigma \bar{h}}{2{,}3\,RT} + \Delta i \tag{13}$$

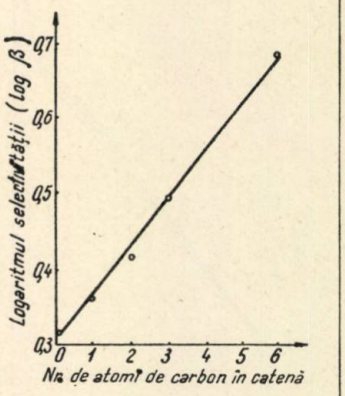


Fig. 3. Variația logaritmului selectivității α-metilnaftalinei (log. β), în funcție de numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburii aromatice monociclice.
Rația SO_2/amestec aromatic: 4/1.
Rația heptan/amestec aromatic: 2/1.

în care $\Sigma \bar{h}$ este aportul unui atom de carbon din catena hidrocarburii alchilbenzenice, la diferența căldurilor parțial molare care intervin la transferul componenților 1 și 2 din soluția de extract în cea de rafinat. În mod analog Δi reprezintă contribuția unui atom de carbon din catenă, la valoarea constantei de integrare. Se constată prin urmare că înclinarea dreptei exprimată de ecuația (9) este determinată de efectul termic $\Sigma \bar{h}$.

Deoarece $\beta_{n+1} > \beta_n$, rezultă că $\Sigma \bar{H}_{n+1} > \Sigma \bar{H}_n$ și că $\Sigma \bar{h}$ are o valoare pozitivă.

Aplicînd ecuația (11) și (12) pentru două temperaturi T_1 și T_2 și scăzînd relațiile respective, rezultă:

$$\log \frac{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}}{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}} = \frac{\Sigma \bar{H}_{n+1} - \Sigma \bar{H}_n}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Sigma \bar{h}}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{14}$$

Pe de altă parte ecuația (10) se poate scrie de asemenea pentru temperaturile considerate și prin scăderea lor rezultă:

$$\log \frac{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}}{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}} = C \tag{15}$$

în care C este o constantă, egală cu diferența înclinărilor celor două drepte la temperaturile respective.

Egalînd ecuația (14) și (15) se obține:

$$\log \frac{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}}{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}} = \frac{\Sigma \bar{h}}{2{,}3\,R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = C \tag{16}$$

Cunoscînd valoarea C din determinări experimentale, se poate determina $\Sigma \bar{h}$ din ecuația (16).

Pe baza datelor din tabela 1, rezultă $C = 0{,}02$ pentru temperaturile de −20 și −30°C, iar cu ajutoru ecuației (16) se calculează $\Sigma \bar{h} = 56{,}3$ [cal/atom de

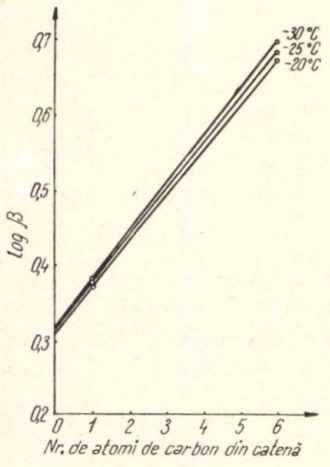


Fig. 4. Variaţia logaritmului selectivităţii α-metilnaftalinei, în funcţie de numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburilor alchilbenzenice, la diferite temperaturi.

carbon. Introducînd această valoare în ecuaţia (13) se obţine $\Delta i = 0{,}011$*.

Avînd în vedere ecuaţia (9), (10) şi (13), după înlăturarea logaritmilor se obţine relaţia:

$$\beta = \text{const.}\ e^{n\left(\frac{\Sigma\overline{h}}{RT} + 2{,}3\,\Delta i\right)} = 2{,}05\ e^{n\left(\frac{56{,}3}{RT} + 2{,}3 \cdot 0{,}011\right)} \quad (17)$$

care exprimă variaţia selectivităţii la sistemul considerat cu numărul atomilor de carbon din catena hidrocarburilor alchilbenzenice, precum şi cu temperatura, admiţînd că în limitele relativ apropiate de temperaturi în care poate fi variat procesul de extracţie, incrementul termic $\Sigma\overline{h}$ este constant.

În cazul separării α-metilnaftalinei de diizopropilbenzeni, a rezultat un efect termic ($\Sigma\overline{H}$) de 660 cal/g mol. Din această valoare, din incrementul $\Sigma\overline{h}$ de 56,3 cal/atom de carbon şi din diferenţa de 5 atomi de carbon în catenă între toluen şi fracţia de diizopropilbenzeni, rezultă pentru separarea α-metilnaftalinei de toluen un efect termic de: $\Sigma\overline{H} = 660 - 56{,}3 \times 5 = 378{,}5$ cal/g mol, valoare apropiată de aceea calculată din ecuaţia (5) (398 cal/g mol).

Ţinînd cont de cele arătate, se poate scrie în general relaţia:

$$\Sigma\overline{H}_{(n+\Delta n)} = \Sigma\overline{H}_n + \Delta n\Sigma\overline{h} \quad (18)$$

În cazul extracţiei cu bioxid de sulf şi heptan, Δi are o valoare relativ mică astfel că termenul 2,3 Δi reprezintă numai aproximativ 15% din valoarea exponentului. Dacă neglijăm termenul Δi în ecuaţia (13) şi scriind această relaţie pentru două temperaturi, rezultă următoarea relaţie aproximativă:

$$\frac{\log\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}}{\log\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}} \simeq \frac{T_2}{T_1} \quad (19)$$

Această ecuaţie dă posibilitatea, ca din valoarea cunoscută pentru o anumită temperatură a înclinării dreptei exprimată prin ecuaţia (9), să se calculeze înclinarea acestei drepte şi la alte temperaturi. Pornind de la datele din tabela 1 pentru separarea α-metilnaftalinei de fracţiunea de diizopropilbenzeni, şi de la înclinarea cunoscută la −25°C (ecuaţia 9), s-au calculat înclinaţiile respective la −20 şi −30°C. În diagrama astfel obţinută (fig. 4), s-au marcat valorile logaritmului selectivităţilor rezultate la separarea α-metilnaftalinei de toluen (tabela 1). Se poate constata din figura 4, că valorile experimentale pentru toluen se situează practic pe dreptele trasate cu ajutorul ecuaţiei (18), ceea ce arată că în cazul sistemului studiat, neglijarea valorii Δi nu introduce erori apreciabile.

Datele şi ecuaţiile prezentate, arată că la separarea cu bioxid de sulf şi heptan a diferiţilor omologi din seria alchilbenzenilor de o anumită alchilnaftalină, se pot calcula selectivităţile pentru oricare termeni din seria alchilbenzenică şi pentru diferite temperaturi, pe baza variaţiei $\log\beta\text{-}1/T$ stabilită, la separarea hidrocarburii alchilnaftalenice considerate de două hidrocarburi alchilbenzenice oarecare (raţiile de solvent fiind totdeauna aceleaşi).

b. *Hidrocarbura alchilnaftalenică variabilă*

În mod analog cu cele prezentate, se vor deduce ecuaţiile respective şi pentru selectivităţile la separarea diferitelor hidrocarburi alchilnaftalenice de aceeaşi hidrocarbură alchilbenzenică şi anume de fracţiunea de diizopropilbenzeni. Ecuaţia dreptei din figura 5 [3], pentru extracţia cu bioxid de sulf (raţie de 6/1) şi heptan (raţie 2/1) a unui amestec cu 10% alchilnaftaline, se poate scrie:

$$\log\beta = 0{,}98 - 0{,}1735\ n \quad (20)$$

în care n este numărul atomilor de carbon în catenele hidrocarburilor alchilnaftalenice.

Scriind ecuaţia (20) pentru separarea unor alchilnaftaline cu $n+1$ şi n atomi de carbon de aceeaşi hidrocarbură alchilbenzenică, şi scăzînd relaţiile obţinute, rezultă:

$$\log\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} = -0{,}1735 \quad (21)$$

Analog cu relaţiile (11) şi (12), ecuaţiile selectivităţilor pentru separarea unei alchilnaftaline (componentul 1) cu $n+1$ şi respectiv n atomi de carbon în

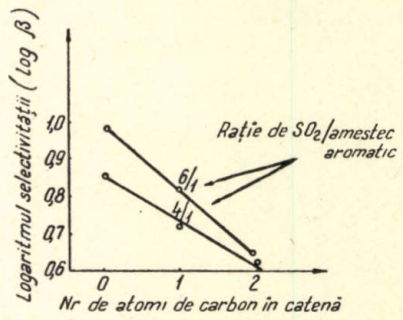


Fig. 5. Variaţia logaritmului selectivităţii separării hidrocarburilor aromatice ciclice (log β), în funcţie de numărul de atomi de carbon din catena acestora. Raţie heptan/amestec aromatic: 2/1.

* În condiţii de diluţie infinită diferenţa între constantele de integrare în ecuaţia variaţiei selectivităţii de serie cu numărul atomilor de carbon, are semnul schimbat [2] şi este probabil să difere întrucîtva şi ca valoare numerică.

catenă, de fracția de diizopropilbenzeni (componentul 2), sînt:

$$\log \beta_{n+1} = \frac{(\bar{H}_{1,n+1,R} - \bar{H}_{1,n+1,E}) - (\bar{H}_{2,R} - \bar{H}_{2,E})_{n+1}}{2{,}3\ RT} +$$

$$+ I'_{n+1} = \frac{\Sigma \bar{H}'_{n+1}}{2{,}3\ RT} + I'_{n+1} \qquad (22)$$

$$\log \beta_n = \frac{(\bar{H}_{1,n,R} - \bar{H}_{1,n,E}) - (\bar{H}_{2,R} - \bar{H}_{2,E})_n}{2{,}3\ RT} +$$

$$+ I'_n = \frac{\Sigma \bar{H}'_n}{2{,}3\ RT} + I'_n \qquad (23)$$

Scăzînd cele două ecuații se obține:

$$\log \frac{\beta_{n+1}}{\beta_n} = \frac{\Sigma \bar{H}'_{n+1} - \Sigma \bar{H}'_n}{2{,}3\ RT} + \Delta i' = \frac{\Sigma \bar{h}'}{2{,}3\ RT} + \Delta i' \qquad (24)$$

în care:

$\Sigma \bar{h}'$ este aportul unui atom de carbon din catena hidrocarburii alchilnaftalenice, la diferența căldurilor parțial molare care intervin la transferul componenților 1 și 2 din soluția de extract în cea de rafinat;

$\Delta i'$ — aportul unui atom de carbon din catenă la valoarea constantei de integrare.

În cazul studiat, deoarece $\beta_n > \beta_{n+1}$, rezultă că $\Sigma \bar{H}'_n > \Sigma \bar{H}'_{n+1}$ și în consecință $\Sigma \bar{h}'$ va fi negativ.

Ecuația (24), scrisă pentru două temperaturi T_1 și T_2, devine:

$$\log \frac{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}}{\left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}} = \frac{\Sigma \bar{h}'}{2{,}3\ R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = C' \qquad (25)$$

în care C' este o constantă egală cu diferența înclinațiilor celor două drepte la temperaturile considerate.

Deoarece autorii nu dispun de date experimentale pentru aplicarea ecuației (25) și respectiv calcularea lui $\Delta i'$, se admite pentru această mărime o valoare de 0,011, la fel ca la separarea α-metilnaftalinei de diferite hidrocarburi alchilbenzenice. În acest mod, din ecuația (24) rezultă:

$$\Sigma \bar{h}' = -210 \text{ cal/atom de carbon.}$$

S-a calculat valoarea $\Sigma \bar{h}'$ și pentru cazul în care s-a folosit rația de bioxid de sulf de 4/1 și aceea de heptan de 2/1, rezultînd $\Sigma \bar{h}' = -148$ cal/atom de carbon.

Avînd în vedere ecuațiile (20), (21) și (24), rezultă relațiile:

Pentru rația de SO_2 de 6/1:

$$\beta = \text{const. } e^{n\left(\frac{\Sigma \bar{h}'}{RT} + 2{,}3\ \Delta i'\right)} = 9{,}6\ e^{n\left(\frac{-210}{RT} + 2{,}3 \times 0{,}011\right)} \qquad (26)$$

Pentru rația de SO_2 de 4/1:

$$\beta = \text{const. } e^{n\left(\frac{\Sigma \bar{h}'}{RT} + 2{,}3\ \Delta i'\right)} =$$

$$= 7{,}1\ e^{n\left(\frac{-148}{RT} + 2{,}3 \times 0{,}011\right)} \qquad (27)$$

Aceste ecuații exprimă variația selectivității la sistemul considerat cu numărul de atomi de carbon din catena hidrocarburii alchilnaftalenice, precum și cu temperatura.

Neglijînd în ecuația (24), ca și în cazul ecuației (17), termenul $\Delta i'$, această relație, aplicată la două temperaturi diferite, devine:

$$\frac{\log \left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_1}}{\log \left(\frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}\right)_{T_2}} \simeq \frac{T_2}{T_1} \qquad (28)$$

Ecuația (28) dă posibilitatea ca dintr-o valoare cunoscută pentru o anumită temperatură a înclinării dreptei exprimate prin ecuația (21) (la −25°C, înclinarea este de −0,1725), să se calculeze înclinarea acestei drepte și la alte temperaturi.

Valorile calculate din ecuația (28) la −20°C și −30°C, sînt:

$\log \frac{\beta_{n+1}}{\beta_n}$	−20°C	−30°C
	−0,1702	−0,1770

Pentru aceste sisteme înclinarea dreptelor care exprimă variația $\log \beta - n$ sînt negative, înclinațiile la temperaturi scăzute au valori negative mai mari, iar selectivitățile sînt mai ridicate. De aici se poate deduce că la separarea alchilnaftalinelor inferioare de aceeași hidrocarbură alchilbenzenică variația selectivității cu temperatura este mai mare decît la separarea alchilnaftalinelor superioare.

Din cele expuse rezultă că la separarea diferitelor alchilnaftaline de aceeași hidrocarbură alchilbenzenică sînt valabile concluzii analoage, în ceea ce privește datele necesare pentru calcularea selectivităților, cu cele stabilite la separarea α-metilnaftalinei de diferite hidrocarburi alchilbenzenice.

Bibliografie

1. Deal, C. H. și Derr, L. E. În: I.E.C., 3, nr. 4, 1964, p. 394.
2. Bogdan, M., și Grigoriu, D. Aspecte termodinamice ale unor mărimi caracteristice procesului de extracție, în condiții de diluție infinită. Lucrare susținută la Sesiunea științifică I.C.P.T. sept. 1967, Ploiești.
3. Grigoriu, D., Bogdan, M. În: Rev. Chim. 19, nr. 2, 1968, p. 82.
4. Treybal, L. R. Liquid Extraction, Mc Graw — Hill, New-York, 1963, p. 43.
5. Voetter, H., Coster, G. C. W. Al VI-lea Congres Mondial al Petrolului, secția III, Frankfurt, 1963.

S. Lică

Recuperarea unei părți din energia electrică utilizată la electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur

Amalgamul de sodiu are numeroase utilizări. Printre acestea se menționează întrebuințarea lui la pilele de concentrație experimentale cu un singur electrolit, care folosesc drept electrozi două amalgame de concentrații diferite, introduse într-un electrolit care conține ionul metalului din amalgam [1].

Mai recent [2, 3], amalgamul de sodiu și cel de potasiu și-au găsit aplicare în pilele cu combustie cu amalgam. Aceste pile folosesc mercurul drept solvent metalic, iar sodiu sau potasiu drept combustibil și ca electrolit soluția alcalină. În aceste pile amalgamul debitează o mare densitate de curent care poate ajunge la aproape 3 000 A/m² cu o polarizare mică.

În acest proces, amalgamul se formează direct din sodiu metalic și mercur, care apoi trece peste un anod de oțel care este cuplat cu un catod gazos de oxigen.

Ca produs rezultă hidroxidul de sodiu și mercurul care se reintroduce în ciclu pentru a forma din nou amalgamul de sodiu.

Această cercetare are ca scop reutilizarea unei părți din energia electrică care se folosește la electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur.

Se știe [1, 4] că la electroliza clorurii de sodiu cu catod de mercur, ionul de sodiu care se descarcă la catod formează amalgamul de sodiu.

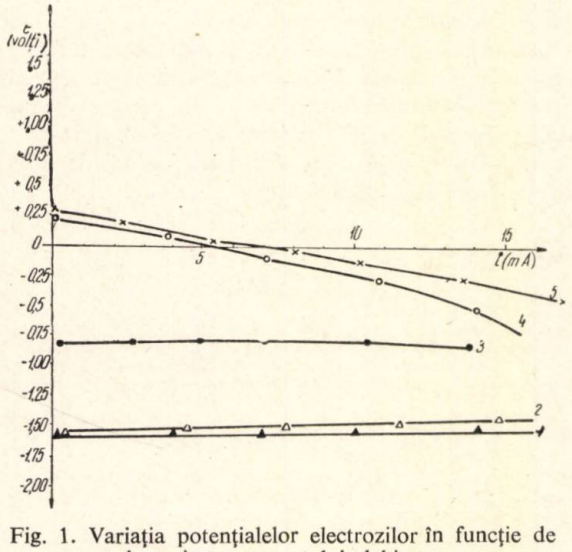


Fig. 1. Variația potențialelor electrozilor în funcție de intensitatea curentului debitat:

1 — electrodul de amalgam de sodiu cu barbotare de oxigen; *2* — electrodul de amalgam de sodiu fără barbotare de oxigen; *3* — electrodul de fier cu și fără barbotare de oxigen q = 10 l/h; *4* — electrodul de grafit fără barbotare de oxigen; *5* — electrodul de grafit cu barbotare de oxigen sau aer q = 10 l/h.

Industria clorosodică este destul de bine pusă la punct și utilizează cantități imense de mercur (într-o uzină aprox. 80—100 t/24 h), care se transformă în amalgam de sodiu și se descompune cu apa în pila de dezamalgamare, pentru a forma hidroxidul de sodiu și hidrogen.

Stratul de mercur care circulă pe fundul cuvei de electroliză este suficient de subțire (cîțiva mm) și de aceea el trebuie să aibă o anumită fluiditate.

Pentru a nu mări viscozitatea amalgamului peste o anumită limită și pentru a-i păstra fluiditatea necesară, la electroliză se formează amalgam de sodiu diluat de concentrație circa 0,15%.

Întrucît descompunerea amalgamului are loc destul de greu, în practică se grăbește descompunerea lui realizîndu-se o pilă scurtcircuitată.

Din cercetările realizate în laborator în regim staționar rezultă că dacă acest amalgam nu s-ar descompune printr-o pilă scurtcircuitată, ci printr-o pilă reală, s-ar recupera circa 60% din energia electrică utilizată la electroliză, idee care de altfel a fost preconizată și de J u s t i [5].

Partea experimentală

S-au realizat pile, din amalgamul de sodiu rezultat în celula de electroliză, într-o celulă polarografică obișnuită. S-au luat 5 ml amalgam peste care s-au adăugat apoi drept electrolit 5 ml de NaOH 1 n. Catodul folosit a fost pe rînd din grafit și din fier, avînd o formă prismatică cu suprafața de 1 cm². Catozii au fost introduși în soluție la o distanță de circa 1 cm de suprafața amalgamului. Partea superioară a catozilor a fost subțiată și scoasă printr-un dop de cauciuc cu care se închidea celula.

S-a trecut la determinarea potențialelor electrozilor, atît pentru pila formată din $NaHg_6$/NaOH/C cît și pentru pila $NaHg_6$/NaOH/Fe în prima fază și apoi la determinarea caracteristicilor celulelor.

Metoda de determinare a potențialelor, amalgamului, grafitului și fierului în soluție de NaOH, 1n cît și tensiunea electromotoare a fost similară celei utilizată anterior [6, 7].

Întrucît la experiențe s-a folosit o celulă polarografică obișnuită ca electrod de comparație s-a utilizat un fir de argint al cărui potențial măsurat față de un electrod Hg/HgO/NaOH a fost de 0,288 V.

Reprezentarea grafică a potențialului amalgamului de sodiu și a electrozilor din cărbune și din fier în funcție de curentul debitat de pilă este prezentată în figura 1 atît în absența oxigenului și aerului cît și în prezența lor.

Tabela 1

PARAMETRII EXPERIMENTALI AI CELULELOR

Nr.	Celula	E_o	I_{cc}, A	γ, v	i_{sc} măsurăți mA	Observații
1	$NaHg_6/NaOH/C$	1 900	$2{,}2.10^{-3}$	1,000	70 mA	fără barbotare de oxigen
2	$NaHg_6/NaOH/C$	1 918	$2{,}6.10^{-3}$	0,882	250 mA	cu barbotare de oxigen $q = 10$ l/h
3	$NaHg_6/NaOH/Fe$	1,485	$2{,}4.10^{-3}$	0,924	380 mA	cu și fără barbotare de oxigen

În figura 2 sînt prezentate liniile Tafel obținute din descărcarea celulelor. De aici s-au determinat parametrii experimentali γ și I_{cc} corespunzători pentru fiecare celulă care se înlocuiesc în ecuația $E = E_o - \gamma \lg \frac{i}{I_{cc}}$. Datele obținute pentru parametrii respectivi sînt prezentate în tabela 1.

În calculele efectuate s-a folosit curentul dat de celulă, nu densitatea de curent.

Aceasta reprezintă un avantaj în calcularea parametrilor celulei, deoarece la proiectarea unei celule se urmărește ca suprafețele celor doi electrozi să fie aproximativ egale.

De asemenea în tabela 1 sînt prezentate valorile curenților de scurtcircuit măsurate cu ajutorul unui ampermetru. De aici rezultă că dintre celulele cu catod de grafit, cea care este cu barbotare de oxigen are curentul de scurtcircuit de aproape patru ori mai mare decît celula în care nu se barbotează oxigen.

Efectul este același indiferent că se barbotează oxigen pur sau aer.

Este interesantă comportarea fierului drept catod în această celulă. Tensiunea electromotoare a celulei deși este mai mică (1,485) comparată cu celelalte celule, este mult mai constantă și are un curent de scurtcircuit mai mare (380 mA).

Fenomen interesant în comportarea grafitului și fierului la utilizarea lor drept catozi în aceste celule este faptul că tensiunea celulei care folosește catod de fier este insensibilă la barbotarea oxigenului în soluție.

Discuție

Principiile termodinamice s-au folosit de mult timp în cercetarea sistemelor de conversie a energiei electrochimice: pile sau acumulatoare și pile de combustie.

În contrast cu aceasta, principiile cineticii de electrod, care au o importanță egală în controlarea performanțelor reale ale celulei, s-au dezvoltat recent și nu sînt încă, în mare măsură înțelese sau aplicate în acest domeniu.

Astfel, se găsește de multe ori, că, potențialul de repaos al unui electrod (cînd pila nu debitează) diferă mult de potențialul de echilibru calculat din considerații termodinamice, fenomen care are loc atunci cînd la electrod se desfășoară mai multe reacții redox.

De cele mai multe ori potențialul de repaos al unui electrod este în realitate un potențial mixt care se poate calcula folosind noțiunile cineticii de electrod.

Parametrii cinetici ai unei celule electrochimice se pot determina ușor în lumina teoriei cineticii electrochimice prin analiza formei curbei de descărcare i—E.

În cazul procesului de descărcare orice pilă electrochimică poate să fie privită ca un sistem bielectrod, în care la un electrod, are loc o reducere (catod), iar la celălalt o oxidare (anod).

În realitate, pe fiecare electrod au loc două reacții: una directă și alta inversă, în cazul unui singur proces; cînd sînt mai multe procese, pentru fiecare proces se produc și reacții inverse.

În cazul în care pila nu debitează curent, exprimînd vitezele reacțiilor care se produc la electrozi prin curenți, și notînd cu indicele c catod și a anod se obține:

$$\sum \overleftarrow{i_{c_1}} + \overleftarrow{i_{c_2}} + \overleftarrow{i_{c_3}} + \cdots = \sum \overrightarrow{i'_{c_1}} + \overrightarrow{i'_{c_2}} + \overrightarrow{i'_{c_3}} + \cdots \quad (1)$$

$$\sum \overleftarrow{i_{a_1}} + \overleftarrow{i_{a_2}} + \overleftarrow{i_{a_3}} + \cdots = \sum \overrightarrow{i'_{a_1}} + \overrightarrow{i'_{a_2}} + \overrightarrow{i'_{a_3}} + \cdots \quad (2)$$

unde:

$\overleftarrow{i_c}$ sînt curenți de reducere catodică;

$\overrightarrow{i'_c}$ — curenți de oxidare catodică;

$\overleftarrow{i_a}$ — curenți de reducere anodică;

$\overrightarrow{i'_a}$ — curenți de oxidare anodică.

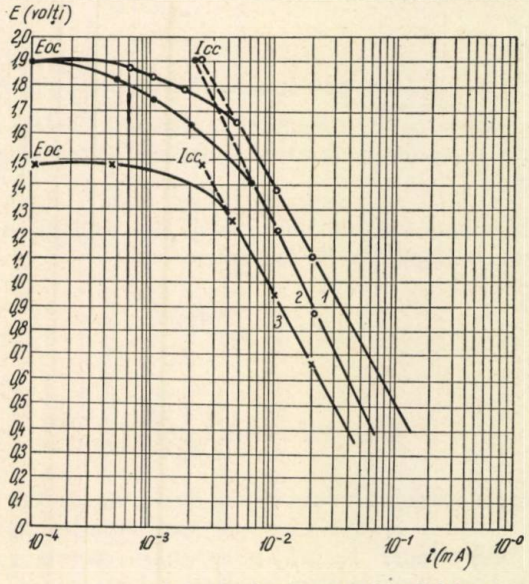


Fig. 2. Curbele de descărcare ale celulelor:
1 — $NaHg_6/NaOH/C$, fără barbotare de oxigen; *2* — $NaHg_6/NaOH/C$, cu barbotare de oxigen; *3* — $NaHg_6/NaOH/Fe$ — cu și fără barbotare de oxigen.

Dacă se consideră că pe electrod se desfășoară un singur proces, în repaos (pila nu debitează) ecuațiile (1) și (2) se reduc la:

$$\overleftarrow{i_c} = \overrightarrow{i_c} = i_{oc} \tag{3}$$

$$\overleftarrow{i_a} = \overrightarrow{i_a} = i_{oa} \tag{4}$$

unde i_{ac} și i_{oa} sînt curenții de schimb pentru reacțiile care decurg la cei doi electrozi (catod și anod).

Dacă se notează cu e_c^0 și e_a^0 potențialele de repaos (circuit deschis) ale celulei, atunci tensiunea electromotoare a celulei E_0 este egală cu:

$$E_o = e_c^o - e_a^o \tag{5}$$

relație valabilă în valoarea absolută.

Dacă pila este pusă să debiteze, adică se descarcă printr-o rezistență prin care trece curentul i, acest curent poate să fie considerat ca un curent catodic aplicat exterior pe catod și curent anodic aplicat exterior pe anod.

Din cinetica electrochimică [8, 9, 10], se știe că pe fiecare electrod curentul rezultat este diferența celor doi curenți inverși deci, curentul debitat de celulă este:

$$i = \overleftarrow{i_c} - \overrightarrow{i_c} \text{ la catod} \tag{6}$$

$$i = \overrightarrow{i_a} - \overleftarrow{i_a} \text{ la anod} \tag{7}$$

Dacă ambele reacții care se desfășoară pe electrozi au nevoie de energie de activare relația între potențialele electrozilor și curenții de reducere și de oxidare se poate exprima sub forma unei ecuații Tafel cunoscută sub forma:

$$e_c = e_c^o - \overleftarrow{\beta_c} \log \frac{\overleftarrow{i_c}}{i_{oc}} \tag{8}$$

$$e_a = e_a^o + \overrightarrow{\beta_a} \log \frac{\overrightarrow{i_a}}{i_{oa}} \tag{9}$$

unde:

e_c și e_a sînt potențialele electrozilor polarizați;

$\overleftarrow{\beta_c}$ și $\overrightarrow{\beta_a}$ — constante (pantele Tafel ale reacției de reducere la catod și ale reacției de oxidare la anod).

Înlocuind valorile lui $\overrightarrow{i_c}$ și $\overleftarrow{i_a}$ din ecuația (6) și (7) în ecuațiile (8) și (9) se obține:

$$e_c = e_c^o - \overleftarrow{\beta_c} \log \frac{i + \overrightarrow{i_c}}{i_{oc}} \tag{10}$$

$$e_a = e_a^o + \overrightarrow{\beta_a} \log \frac{i + \overleftarrow{i_a}}{i_{oa}} \tag{11}$$

aceste ecuații sînt similare cu cele dezvoltate de S t e r n [9] și S t e r n și G e o r y [10] care au adus contribuții importante asupra interpretării curbelor de polazare ale unui singur electrod.

Autorii au aplicat simultan asupra celor doi electrozi aceste ecuații care au fost extinse de G r e e n [8] asupra celulelor electrochimice.

Tensiunea celulei cînd pila debitează se poate calcula din diferența celor două potențiale la orice curent deci:

$$E = e_c^0 - e_a^0 - \overleftarrow{\beta_c} \log \frac{i + \overrightarrow{i_c}}{i_{oc}} - \overrightarrow{\beta_a} \log \frac{i + \overleftarrow{i_a}}{i_a}$$

sau:

$$E = E_o - \overleftarrow{\beta_c} \log \frac{i + \overrightarrow{i_c}}{i_{oc}} - \overrightarrow{\beta_a} \log \frac{i + \overleftarrow{i_a}}{i_{oa}} \tag{12}$$

La valori mari ale curentului debitat reacțiile inverse devin neglijabile și ecuația (12) ia forma:

$$E = E_o - \overleftarrow{\beta_c} \log \frac{i}{i_{oc}} - \overrightarrow{\beta_a} \log \frac{i}{i_{oa}} \tag{13}$$

reiese că tensiunea celulei cînd aceasta debitează este legată de curentul debitat i exponențial deci E se poate exprima sub forma unei alte ecuații Tafel. Astfel valoarea lui i cînd $E \to E_o$ este similară cu cea a unui curent de schimb pe care G r e e n a numit-o constanta curentului celulei și a notat-o cu Icc. Înlocuind $E = E_0$ se obține:

$$I_{cc} = i_{oc} \left(\frac{i_{oa}}{i_{oc}} \right)^{\frac{\overrightarrow{\beta_a}}{\overrightarrow{\beta_a} + \overleftarrow{\beta_c}}} \tag{14}$$

Din combinarea ecuației (13) și (11) rezultă:

$$E = E_o - \gamma \log \frac{i}{I_{cc}} \tag{15}$$

unde γ este egală cu suma valorilor absolute ale pantelor Tafel ale electrozilor individuali.

Ea a fost numită în mod similar constanta tensiunii celulei

$$\gamma = |\overleftarrow{\beta_a}| + |\overrightarrow{\beta_c}| \tag{16}$$

Deci ecuația (15) este similară ecuației deduse de S t e r n numai că în acest caz se folosesc parametrii celulei E, E_o, I_{cc} și γ. E și E_o se măsoară cu o precizie foarte mare prin metoda compensației (2), γ reprezintă panta liniei Tafel, iar I_{cc} se obține prin extrapolarea liniei Tafel la valoarea lui E_o.

Aceste valori se obțin pe cale grafică din diagrama semilogaritmică așa după cum reiese din figura 2.

Curentul de scurtcircuit i_{sc} al celulei se obține tot din ecuația (15) înlocuind $E = o$

$$i_{sc} = I_{cc} \cdot 10^{\frac{Eo}{\gamma}} \tag{17}$$

la o altă valoare a curentului i, ecuația (17) ia forma

$$i = I_{cc} \cdot 10^{\frac{Eo-E}{\gamma}}$$

de unde prin multiplicare cu E se obține energia dată de celulă.

$$W = Ei = E\, I_{cc} \cdot 10^{\frac{Eo-E}{\gamma}} \tag{18}$$

Cu ajutorul ecuației (15) dedusă de G r e e n se poate deci studia orice sistem electrochimic fără să fie

necesară determinarea curenţilor de schimb ai electrozilor individuali.

Metoda de recuperare a energiei electrice printr-o pilă cu depolarizare de oxigen sau aer se poate deci deduce pe cale teoretică în foarte bune condiţii.

Verificarea ecuaţiei (15), a datelor calculate din ecuaţie cu cele găsite experimental a fost făcută de G r e e n. În această lucrare s-a efectuat reprezentarea grafică şi s-au calculat parametrii celulei care sînt comparabili cu ai celulelor de performanţe.

Datele referitoare la pilele experimentale s-au prezentat în figurile 1 şi 2 şi în tabela 1.

Referitor la reacţiile care au loc în cazul acestor pile ele se pot reprezenta astfel:

$$\text{la anod} \quad Na \rightleftharpoons Na^+ + e$$
$$\text{la catod} \quad H^+ + e \rightarrow 1/2\ H_2$$

în pila fără barbotare de oxigen, iar în pila cu barbotare de oxigen reacţiile se pot imagina ca reacţii de depolarizare după schema:

$$O_2 + 2\ H_2O \overset{+4e}{\rightleftharpoons} 4\ OH^-$$
$$4H^+ + 4OH^- \rightarrow 4H_2O$$

Această depolarizare uşurează degajarea hidrogenului dînd posibilitate pilei să debiteze curenţi puternici şi să păstreze tensiune electromotoare mai constantă.

În ceea ce priveşte comportarea diferită a fierului aceasta se poate explica în felul următor:

Fierul în soluţie alcalină se acoperă cu un strat de oxid care apoi este redus de hidrogenul născînd, care rezultă din descompunerea amalganului cu apa. Stratul subţire de $Fe(OH)_2$ care este redus de către ionul H^+ se reformează imediat şi în acest fel influenţa oxigenului nu mai este necesară.

Concluzii

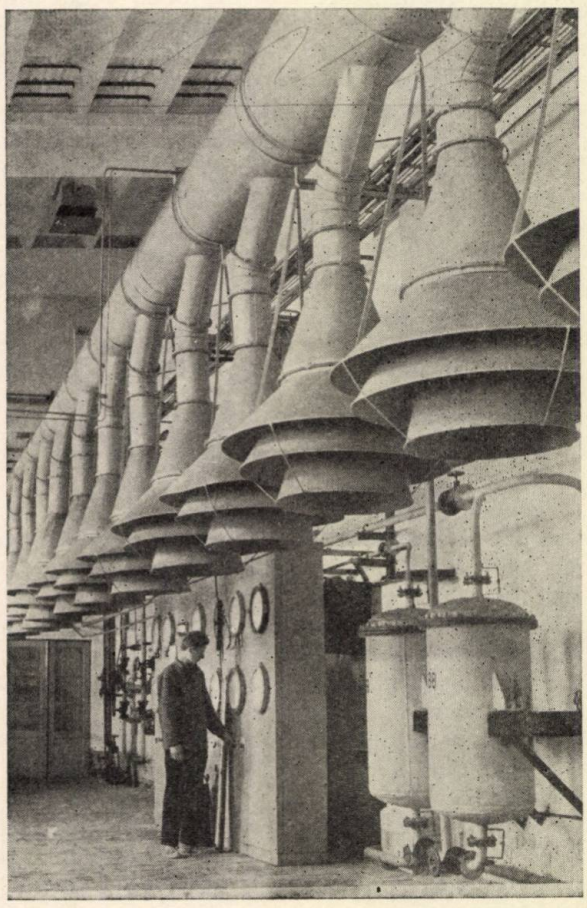
Ţinînd seama de faptul că ţara noastră are o industrie colorosodică dezvoltată, recuperarea unei părţi din energia electrică folosită la electroliza cu catod de mercur necesită o atenţie deosebită.

Această energie se poate utiliza prin recuperare în special în instalaţiile unde hidrogenul interesează mai puţin.

Dintr-un calcul experimental rezultă că se poate recupera circa 60% din energia electrică utilizată pentru electroliză. Barbotarea cu oxigen sau cu aer purificat de bioxid de carbon nu influenţează asupra calităţii hidroxidului.

Bibliografie

1. A t a n a s i u, I. Curs de electrochimie. Editura Pedagogică Bucureşti, 1963, p. 87.
2. H a m p e l, A. şi C l i f f o r d, F. Enciclopedia of Electrochem. 1964, p. 614.
3. J a n d e r a, I. În: Chem. Listy, **60**, nr. 5, 1966, p. 592 cf. CA aug. 1966.
4. H o m i a c o v, V. G. şi colab. Tehnologia Ind. Electrochimice. Editura tehnică, Bucureşti, 1953, p. 270.
5. J u s t i, E. şi W i n s e l, A. Patent 2925454, 1956.
6. B u r l a c u, I. şi L i c ă, S. În: Rev. Roumaine de Chimie **12**, 1967, p. 1 099.
7. G a n e a, I. şi L i c ă, S. În: Bul. Inst. Polit. Buc. nr. 6, 1967, p. 71.
8. G r e e n, S. şi G r e e n, N. Sci. Reports, AF, 19.
9. S t e r n, M. În: J. Electrochem. Soc. 104, 1957, p. 645.
10. S t e r n, M. şi G e a r y, A. L. În: J. Electrochem. Soc. **104**, 1957, p. 56.



Combinatul chimic — Borzeşti. Instalaţia de clorură de metil.

A. Joloncovschi, R. Cîmpeanu, M. Popescu, Fl. Bunuş, C. Matyas şi T. Rotaru

STUDIUL UNOR PROCESE FIZICO-CHIMICE DE LA CUPTOARELE DE CARBID CU AJUTORUL RADIOIZOTOPULUI ^{32}P. I

Utilizarea radioizotopilor în industria chimică s-a impus ca o necesitate în unele procese tehnologice în scopul determinării anumitor parametri şi procese fizice, deoarece procedeele clasice, obişnuite, devin uneori foarte laborioase alte ori inaplicabile.

În acest scop la cuptoarele de carbid şi de var de la Combinatul chimic-Tîrnăveni s-au aplicat metode radiochimice, utilizînd radioizotopul ^{32}P sub formă de H_3PO_4, în final sub formă de $Ca_3(PO_4)_2$, deoarece materia primă conţine fosfaţi.

Ar fi fost mai indicat să se lucreze cu ^{14}C sau ^{45}Ca (componente ale carbidului: CaC_2) dar cu aceşti radioizotopi este periculos de lucrat, mai ales cu surse deschise şi la scară industrială.

S-a folosit ca trasor un emiţător β, de $E_{max.} = 1{,}7$ MeV corespunzătoare măsurătorilor efectuate în pulberi contaminate. Radioizotopul ^{32}P este uşor de procurat în ţară, avînd un preţ de cost accesibil şi o perioadă de înjumătăţire ($T_{1/2} = 14{,}3$ d) suficient de mare ca să poată fi transportat în uzină şi să se facă lucrările şi măsurătorile corespunzătoare, respectîndu-se toate normele de protecţie contra radiaţiilor.

În partea întîia a lucrării se vor reda rezultatele cercetărilor efectuate la cuptoarele de carbid, de un colectiv de la ICECHIM şi de la Combinatul chimic-Tîrnăveni, avînd ca scop următoarele:

— determinarea timpului de formare a carbidului şi dinamica băii de topitură;

— existenţa, eventuală, a unor praguri între electrozi şi forma băii de colectare a carbidului format;

— influenţa adaosului de var (CaO);

— timpul de trecere (retenţie) a materialului prin cuptor în diferite situaţii tehnologice.

S-au făcut determinări la cuptoarele 3 carbid, de secţiune orizontală circulară, precum şi la cuptoarele 2 şi 4 carbid de secţiune dreptunghiulară (în plan orizontal).

Trasorul a fost introdus în diferite locuri (între faze, în spatele sau faţa electrozilor), astfel ca să cuprindă punctele cele mai caracteristice ale suprafeţei de alimentare a cuptorului. Evacuarea materialului s-a făcut pe la una din faze, sau pe la toate fazele, simultan sau succesiv, în funcţie de necesitatea de cercetare.

Reglarea electrozilor în cuptor, respectiv poziţia acestora faţă de vatra cuptorului, se face în funcţie de tensiunile şi intensităţile optime de lucru ale cuptorului, conform relaţiei:

$$P = \sqrt{3}\ \text{U.I.}\cos\varphi$$

În aceleaşi condiţii de omogenitate şi compoziţie a şarjei cu care se alimentează cuptorul, creşterea tensiunii alungeşte arcul electric, adică ridică electrozii, iar creşterea intensităţii micşorează arcul electric coborînd electrozii.

Conducerea procesului tehnologic pentru obţinerea randamentului optim presupune menţinerea unui regim electric de aşa natură încît factorul de putere ($\cos\varphi$) şi sarcina electrică a cuptorului (P) să fie maxime, respectiv şi poziţia electrozilor faţă de vatra cuptorului să fie menţinută în limite care să nu producă dereglări şi deranjamente în funcţionare.

În funcţionarea cuptorului intervin şi alţi factori şi anume: topitura de carbid formată, nivelul, calitatea şi omogenitatea acestuia, care influenţează poziţia electrozilor în cuptor. Experimentările efectuate cu ajutorul radioizotopului ^{32}P s-au dovedit a fi foarte utile pentru constatarea modului de comportare a factorilor menţionaţi.

Fluiditatea carbidului se poate mări prin adaos de var, dar acesta micşorează calitatea carbidului, calculată în litri acetilenă per kg de carbid ($l_{C_2H_2}/kg_{CaC_2}$).

Unele impurităţi din materia primă se volatilizează parţial (siliciu, fosfor, etc.) şi la rîndul lor pot forma cruste superioare provocînd deranjamente.

Măsurătorile radiometrice s-au efectuat cu contoare Geiger-Müller, avînd în jurul lor un strat limită de material contaminat de aproximativ 1 cm. Dacă nu se respectă acest strat limită măsurătorile dau erori.

Abaterea standard experimentală s-a calculat, folosind relaţia:

$$\sigma_{exp} = \pm\sqrt{\frac{\Sigma(\bar{N} - N_i)^2}{N-1}}$$

în care:

σ_{exp} este abaterea standard experimentală;

N — numărul de măsurători radiometrice pentru fiecare probă;

$\bar{N}$ — media a 7—10 măsurători radiometrice pentru fiecare probă;

N_i — o probă oarecare, din care s-a scăzut fondul.

Prin intermediul măsurătorilor s-au trasat curbele activitate—timp (R, imp/min—t, min). Întreruperile curbelor reprezintă opririle evacuării carbidului.

Datele prezentate în continuare sînt valabile pentru parametrii de funcţionare a cuptoarelor din ziua respectivă.

Radioizotopul a fost introdus în cuptor în timpul evacuării carbidului, în afară de o singură experienţă la care radioizotopul a fost introdus înainte de a se sparge gura de evacuare a materialului.

Partea experimentală

Cuptorul 4 carbid este de formă dreptunghiulară cu electrozii în linie.

Analizînd graficul din figura 1 în cazul introducerii trasorului în spatele electrodului I, scurgerea făcîndu-se prin gura de evacuare a fazei a doua, — se constată că baia în jurul fazei a II-a, se formează în mai puţin de 45 min de la introducerea radioizotopului. Numai la această probă trasorul a fost introdus în cuptor înainte de a se sparge gura de evacuare a carbidului.

Creşterea activităţii după 130 min de la introducerea trasorului se datoreşte coborîrii neuniforme a materialului în cuptor; materialul de lîngă electrod curge mai repede decît materialul de lîngă peretele cuptorului.

Evacuarea completă a materialului se face după aproximativ 5 h; omogenizarea băii de carbid s-a făcut după 4 h.

Graficul din figura 2 arată cum se comportă materialul contaminat, introdus în faţa electrodului II. Se constată că se face o evacuare rapidă după aproximativ 15 min. Existenţa celor două maxime se datoreşte coborîrii neuniforme a materialului lîngă faţă şi lîngă perete.

La a doua scurgere activitatea scade mult datorită difuziei materialului radioactiv în topitură ceea ce duce la omogenizarea băii de carbid. Evacuarea materialului se face după aproximativ 190 min.

În cazul introducerii trasorului între faza I şi a II-a (graficul fig. 3) se constată că pîlnia de captare a împărţit uniform materialul în spaţiul dintre faze. Graficul are în general o aliură uniformă.

Timpul de formare şi evacuare a carbidului din această zonă este de aproximativ 90 min, iar după omogenizarea materialului contaminat în întreaga baie de carbid, materialul se evacuează foarte încet aproximativ după 290 min de la introducerea trasorului.

Introducînd radioizotopul în spatele fazei a III-a (electrodul III, graficul fig. 4) în timpul scurgerii carbidului, rezultă că partea încărcăturii care coboară pe lîngă electrod, ajunge rapid în baia de topitură (în 50 min) şi se uniformizează imediat.

Cea mai mare parte a materialului introdus în această parte a cuptorului se evacuează în 120—130 min. Scăzînd opririle, rezultă 70—80 min de la introducerea trasorului.

Materialul radioactiv care a coborît în baie la stînga fazei, lîngă peretele cuptorului, ajunge în baie foarte încet, după aproximativ 3 h. Datorită opririlor lungi între 200—235 min de la introducerea trasorului, activitatea se omogenizează şi se evacuează încet (după 5 h).

Din graficul redat în figura 5 se constată că la o corecţie de var de 550 kg, radioizotopul fiind introdus tot

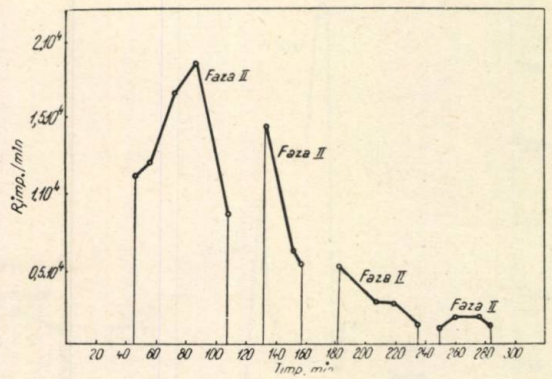


Fig. 1.

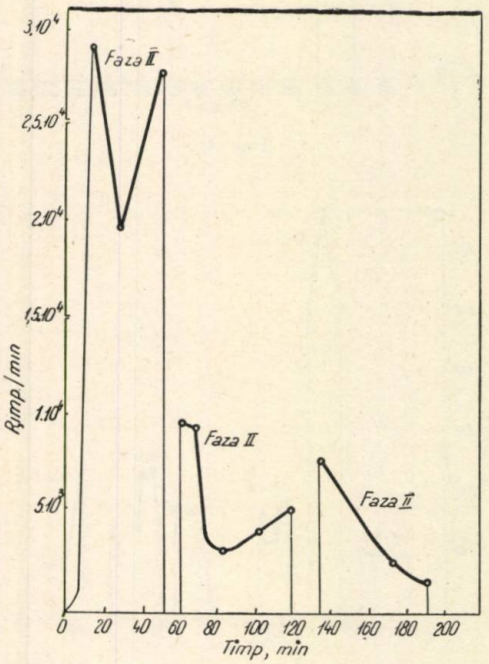


Fig. 2.

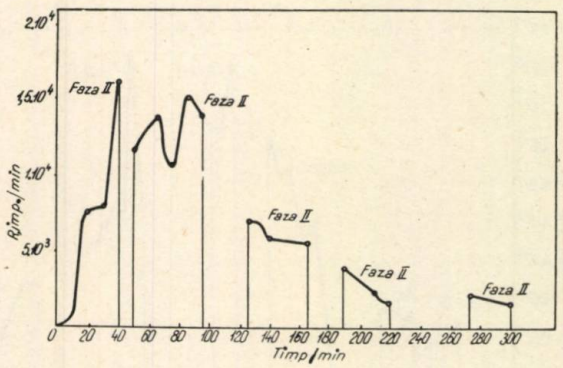


Fig. 3.

între faza I şi a II-a, iar evacuarea făcîndu-se succesiv prin cele trei guri de evacuare, faza a II-a devine omogenă după aproximativ 50 min de la introducerea trasorului şi în general îşi menţine omogenitatea. Variaţiile mici de activitate se datoresc transferului de material de la faza a III-a. Timpul de apariţie a

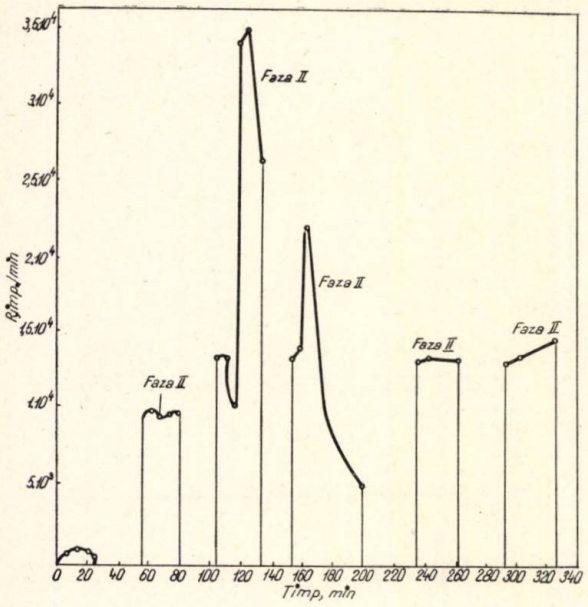


Fig. 4.

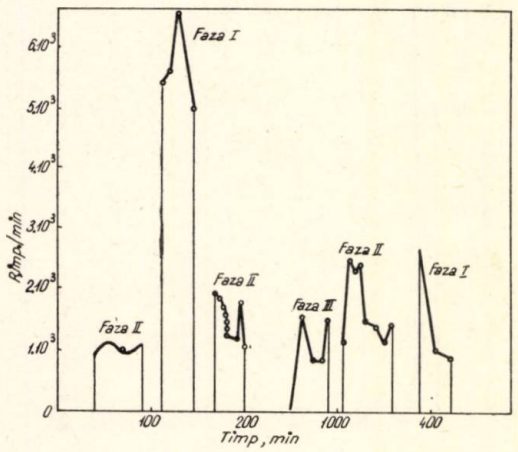


Fig. 5.

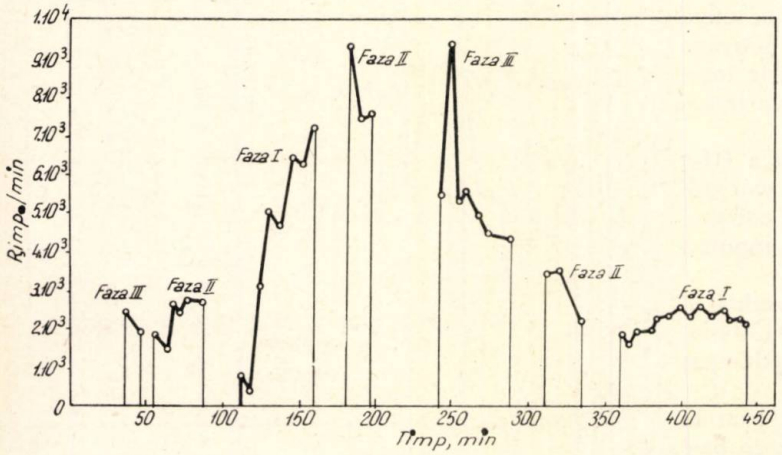


Fig. 6.

materialului marcat este de aproximativ 40 min. Timpul mediu este de 70 min.

La faza I materialul nu este omogen nici la evacuarea I nici la evacuarea a II-a. În plus la evacuarea a II-a activitatea este mai mică datorită transferului de material. Omogenizarea băii s-a făcut după 170 min, cînd curbele celor trei faze au maxime destul de apropiate. Creşterea activităţii spre sfîrşit se datoreşte probabil unei cruste care s-a desprins ulterior.

În cazul introducerii radioizotopului între faza a II-a şi a III-a (graficul fig. 6), la o corecţie de var de 500 kg, se constată o repartiţie uniformă a corecţiei în baia de topitură la fazele a II-a şi a III-a. Evacuarea materialului s-a făcut în 7 h.

Se poate în general aprecia că omogenizarea băii s-a făcut după 300 min, cînd maximele celor două faze sînt aproximativ egale (faza a II-a şi faza I).

Radioizotopul a apărut la faza a III-a după 35 min, iar activitatea maximă apare între 200—250 min, de la introducerea trasorului, dînd un indiciu că timpul mediu de scurgere a materialului este de 230 min. Excluzînd opririle, curba are pentru toate fazele o înfăşurătoare aproximativ „gaussiană", al cărui final arată că baia este complet omogenă.

Analizînd graficul din figura 7, se constată că la o corecţie de var de 300 kg, radioizotopul fiind introdus între faza a II-a şi faza a III-a, timpul minim de apariţie a corecţiei la faza a II-a este de 20 min iar timpul mediu de scurgere a materialului este de 40 min de la introducerea trasorului.

Repartiţia omogenă a corecţiei de var între faza a II-a şi a III-a, are loc la aproximativ 40 min (curba 1 şi 2 din graficul fig. 7).

La faza I activitatea este mult mai mică decît la fazele a II-a şi a III-a, ceea ce arată existenţa unor praguri între faza a II-a şi I.

Forma cuptorului 4 carbid în secţiune verticală este înfăţişată în graficul din figura 11.

Cuptorul 2 carbid, de formă dreptunghiulară cu electrozii în linie.

Introducînd trasorul între faza a II-a şi a III-a evacuarea făcîndu-se prin toate gurile de evacuare (graficul fig. 8) rezultă că, nefiind o evacuare continuă de la o singură fază, activitatea poate trece de la o fază la gura de evacuare a celeilalte faze dar foarte puţin la faza I, adică faza cea mai depărtată de locul introducerii trasorului.

Se constată că la gura de evacuare a fazei I, în tot timpul funcţionării cuptorului, este o activitate mică în comparaţie cu activitatea de la gurile de evacuare a fazei a II-a şi a III-a. Aceasta duce la concluzia că există praguri între faza I-a şi celelalte faze.

Timpul de evacuare a carbidului este de 30 min pe la gura de evacuare a fazei I-a, de 40 min la gura de evacuare a fazei a II-a şi de 50 min prin gura de evacuare a fazei a III-a.

La funcţionarea cuptorului 2 cu parametrii din ziua respectivă, omogenitatea băii de carbid nu este perfectă. Se confirmă astfel teoria dezechilibrului între faze la cuptoarele electrice cu electrozii în linie, constatîndu-se o activitate mai redusă a fazei (moarte) leneşe.

Cuptorul 3 carbid, de formă circulară, cu electrozii în triunghi.

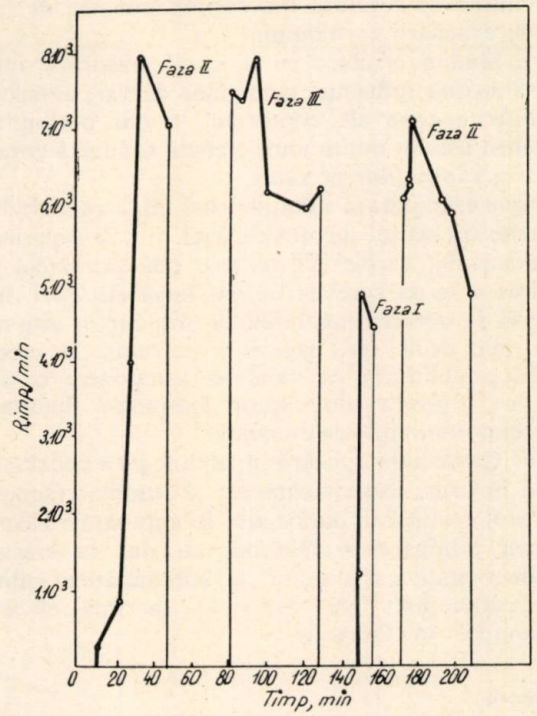


Fig. 7.

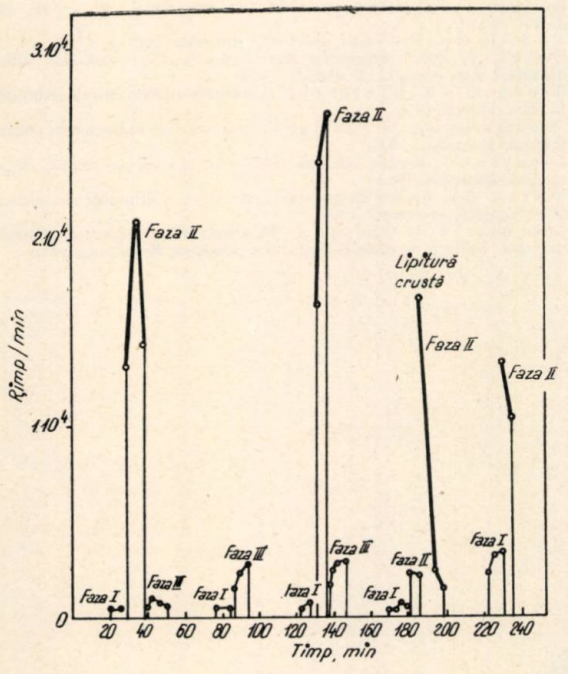


Fig. 8.

Introducînd radioizotopul în spatele fazei a II-a (graficul fig. 9), evacuarea făcîndu-se simultan prin gurile de evacuare ale fazelor I și III, se constată că nu există identitate de comportare a fazelor I și III, în ceea ce privește scurgerea carbidului format la faza a II-a. Materialul se scurge cu prioritate prin gura de evacuare a fazei a III-a. Aceeași concluzie este valabilă și pentru scurgerile succesive (partea a II-a a graficului din fig. 9).

Se presupune existența unui prag sau cruste între faza a II-a și faza I.

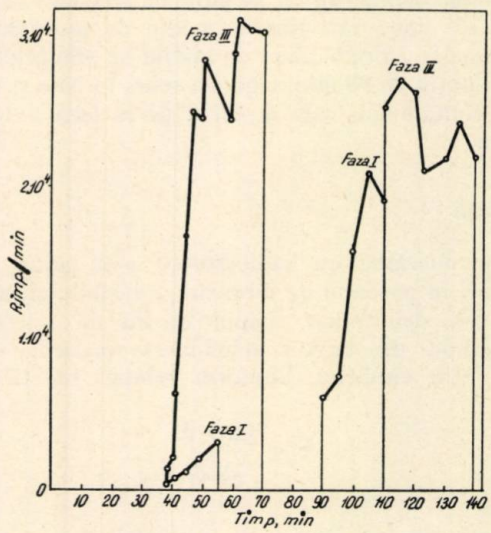


Fig. 9.

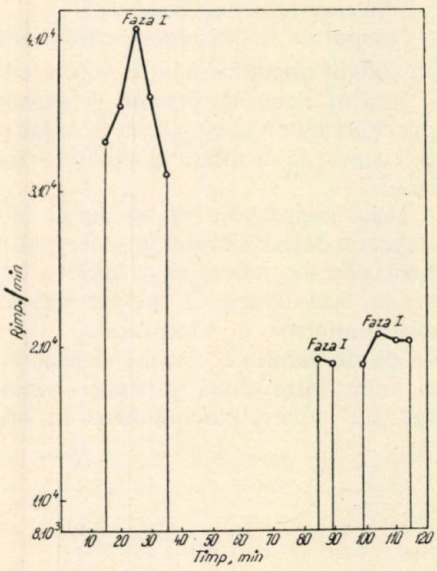


Fig. 10.

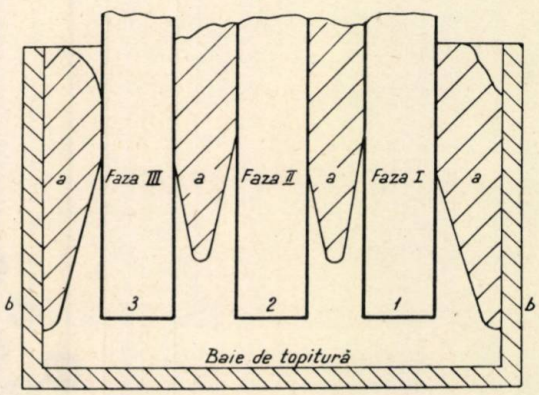


Fig. 11.

Timpul de apariție a materialului contaminat este de 38 min iar timpul mediu de scurgere a materialului se poate aprecia la 60 min de la introducerea trasorului.

Graficul din figura 10 demonstrează că în cazul introducerii radioizotopului între faza a II-a și a III-a,

materialul ajunge direct la gura de evacuare a fazei I în 15 min, iar timpul mediu de scurgere este aproximativ 25 min. Baia de carbid se omogenizează în mai puţin de 90 min, cînd s-a scurs în baie şi materialul contaminat, care a trecut pe la faza a II-a şi a III-a.

Concluzii

Prin lucrările cu radioizotopi s-au adus unele precizări în procesul de fabricare a carbidului, astfel:

1. S-a determinat timpul mediu de retenţie a materialului din cuptor aplicîndu-se procedeul integrării prin cîntărire, conform relaţiei lui Guldin:

$$\bar{\tau} = \frac{\int \Delta \cdot t \cdot dt}{\int \Delta \cdot dt}$$

în care:

$\bar{\tau}$ este timpul mediu de retenţie;

Δ — numărul de impulsuri măsurat cu aparatul, din care s-a scăzut fondul;

t — timpul de la introducerea trasorului.

2. S-a stabilit dinamica băii de topitură în cuptor în zona fiecărui electrod, precum şi existenţa unor praguri de delimitare a acestor zone care fac ca nivelul topiturii în cuptor să fie diferit în situaţiile cînd acestea se formează.

3. În cazul cuptoarelor cu electrozii în linie s-a confirmat teoria dezechilibrului între faze ajungîndu-se la concluzia că este indicat să se lucreze cu tensiuni mai mari la faza leneşă, în scopul asigurării unei funcţionări uniforme a cuptorului.

4. S-a putut stabili cu mai multă exactitate intervalul de timp între două evacuări consecutive a carbidului din cuptor, eliminîndu-se în bună parte răbufnirile de topitură din cuptor, cauzate de întîrzierile evacuării carbidului.

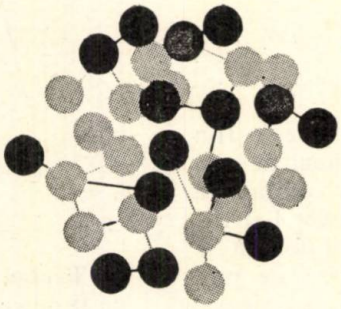
5. Studiul efectuat cu ajutorul trasorilor radioactivi asupra influenţei corecţiilor de var, alimentate în diferite zone ale cuptorului, a dat posibilitatea stabilirii locului optim unde trebuie adăugată corecţia cît şi a cantităţilor necesare.

Spre exemplu: în situaţiile cînd calitatea carbidului permite (în sensul menţinerii unei calităţi superioare) şi evacuarea carbidului se face mai anevoios, este indicat a se da corecţia de var lîngă electrozi, unde timpul de trecere a materialului prin cuptor este mult mai mic decît spre pereţii cuptorului. Se creează astfel posibilitatea ca varul să reacţioneze în timp util cu topitura din cuptor mărindu-i fluiditatea, şi deci posibilităţile de evacuare.

6. Consecinţa aplicării în tehnologie a concluziilor trase în urma experimentărilor şi studiilor făcute cu ajutorul izotopilor radioactivi la cuptoarele electrice pentru fabricarea carbidului, au dus la creşterea productivităţii cuptoarelor, la îmbunătăţirea calităţii produsului finit precum şi la sporirea eficienţei economice în fabricaţie.

Bibliografie

1. Volfcovici, S. I. Rogovin, L. A. ş.a. Obşciaia Chimiceskaia Tehnologhia, II, p. 14–51.
2. Bunuş, Fl. şi Popescu, M. În: Rev. Chim. 13, nr. 10, 1962, p. 601–603.
3. Te-Pan-Go. Fabricarea sodei prin procedeul Solvay, 1932.
4. Oprea, F. Teoria proceselor metalurgice (metale neferoase). Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1966.
5. Broda, E. şi Schönfeld, T. Aplicaţiile tehnice ale radioizotopilor, Editura tehnică, 1958.
6. Nesmeianov, A. N. Lucrări practice de radiochimie. Editura tehnică, Bucureşti, 1954.
7. Ionescu, S. Reacţii chimice induse de radiaţii ionizante. Editura tehnică, Bucureşti, 1965.
8. Marcu, Gh. Chimia elementelor radioactive, Editura de stat didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1962.
9. Ciorâscu, F. şi Oncescu, M. Detectarea şi măsurarea radiaţiilor nucleare, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1964.



GH. Székely şi D. Oprişescu

AUTOMATIZAREA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE CONDIŢIONARE ŞI USCARE A DETERGENŢILOR

Pentru obţinerea unor produse de calitate superioară prin excluderea fluctuaţiilor proprietăţilor fizico-chimice ale detergenţilor de larg consum, se impune automatizarea procesului tehnologic de fabricare a acestora.

Informaţiile din literatura de specialitate privind soluţiile de automatizare, care urmează a fi adoptate în cazul unor astfel de instalaţii, sînt minime.

În cele ce urmează se prezintă soluţia de automatizare adoptată pe baza cunoaşterii caracteristicilor tehnologice ale instalaţiilor de acest gen existente în ţară şi a fenomenelor fizice care au loc în timpul operaţiei de uscare a detergenţilor. La întocmirea lucrării s-a folosit experienţa acumulată în domeniul realizării circuitelor de reglare automată a proceselor termotehnice din cadrul numeroaselor obiective industriale din ţară.

Descrierea procesului tehnologic

Schema circuitului tehnologic a fost reprezentată în figura 1.

Detergentul lichid sau pastă, sintetizat în prealabil într-o altă instalaţie, trece în partea de condiţionare unde se realizează în flux discontinuu adaosul substanţelor de condiţionare solide. Această operaţie se efectuează în trei vase de preparare (*1* din fig. 1) identice. În figură s-a reprezentat numai unul din cele trei vase. Cantităţile de substanţe de condiţionare solide introduse depind de concentraţia solicitată de substanţă activă.

Detergentul preparat urmează să fie pompat apoi în mod continuu în instalaţia de uscare cu ajutorul unei pompe triplex de înaltă presiune şi turaţie variabilă *4*. Pompa poate realiza o presiune de maximum 100 at necesară pulverizării detergentului cu sistemul de duze din interiorul atomizorului *6*, în vederea uscării acestuia în contracurent.

Înainte de introducerea în pompa triplex, detergentul este trecut printr-un vas cu sită *2* şi printr-o moară coloidală *3*. În moara coloidală se realizează omogenizarea pastei de detergenţi. Şocurile datorită fluctuaţiilor de presiune, inerente pompelor triplex de înaltă presiune cu pistoane, sînt preluate de vasul *5* denumit şi „vas de şocuri".

La condiţionarea pastelor de detergenţi se folosesc săruri anorganice: tripolifosfat de sodiu, sulfat de sodiu etc.

Vasele sînt încălzite cu abur saturat sub o presiune de 3 at şi un debit reglabil de maximum 200 kg/h introdus în mantaua acestora în vederea obţinerii unei temperaturi constante a conţinutului la valoarea de 75 ± 5°C.

Încălzirea pastelor de detergenţi la temperaturi mai mari, apropiate de 100°C, este avantajoasă prin faptul că se măreşte viteza de difuziune şi de evaporare a apei din picăturile de detergent şi de pe suprafaţa acestor picături (rezultate prin pulverizarea cu sistemul de duze) încă din momentul intrării în atomizor. Prin aceasta se poate asigura un randament termic avantajos al atomizorului şi un gradient de temperatură prescris, în lungul generatoarei acestuia.

Pe de altă parte autorii: Bell (S.U.A.) în 1947 şi Pfrengle (R. F. a Germaniei) în 1956, au publicat studii despre influenţa temperaturii asupra descompunerii hidrolitice a tripolifosfatului de sodiu. Din diagramele de descompunere neprevăzute ale tripolifosfatului în pirofosfat şi ortofosfat rezultă că aceasta are loc în proporţie mult mai mare la creşterea temperaturii peste 70°C, fiind încă acceptabilă la limita de 80°C. Descompunerea hidrolitică nu trebuie să aibe loc deoarece prin aceasta o treime din proporţia molară a tripolifosfatului duce la ortofosfat. Alături de cantitatea echimoleculară de pirofosfat, ortofosfatul nu are nici un efect de reducere a durităţii apei în timpul spălării şi nici o acţiune de complexare a fierului. Din aceste motive s-a ales valoarea de 75°C.

Temperatura gazelor arse introduse în atomizor, în vederea uscării detergentului pulverizat, este de 250 ± 5°C. Gazele arse sînt obţinute prin arderea gazului metan într-un generator de gaze (*15* din fig. 1) capabil să furnizeze la ieşire temperatura necesară prin varierea adaosului de aer rece (aer de diluţie) insuflat de ventilatorul *13*.

Aerul primar, necesar pentru ardere, este asigurat de ventilatorul *14*.

Caracteristicile de funcţionare ale generatorului de gaze, rezultate din dimensionarea instalaţiei tehnologice sînt următoarele:

— gaz metan = 100 — 200 Nm^3/h;	400 mm apă
— aer primar = 1 100 — 2 200 Nm^3/h;	200 mm apă
— aer diluţie = max. 17 000 m^3/h;	200 mm apă

Excesul de aer faţă de cel teoretic necesar arderii: $\alpha = 1{,}15$.

Pentru asigurarea circulaţiei de gaze arse prin atomizor instalaţia este prevăzută cu un exhaustor

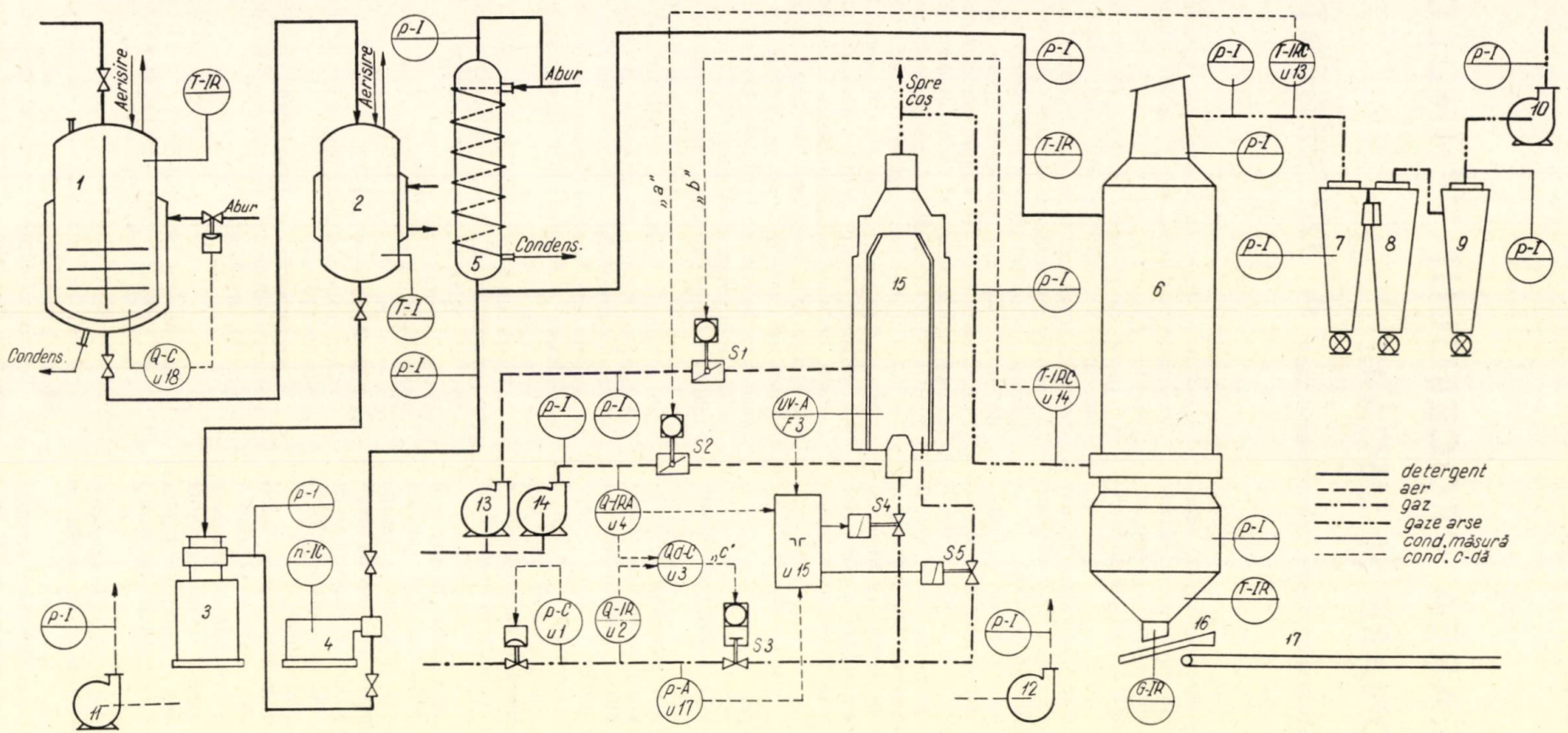


Fig. 1. Schema tehnologică:

1 — vas de preparare; *2* — vas cu sită; *3* — moară coloidală; *4* — pompa triplex de înaltă presiune; *5* — vas de șocuri; *6* — turn de uscare detergenți: „atomizor"; *7, 8*; *9* — baterii de cicloane; *10* — exhaustor; *11* — exhaustor transport săruri; *12* — exhaustor transport pneumatic; *13* — ventilator aer de diluție; *14* — ventilator aer primar, (20°C); *15* — generator de gaze arse; *16, 17* — transportoare; *s 1, s 2* — clapete cu servomotor electric; *s 3* —ventil cu acționare electrohidraulică; *s 4, s 5* — ventile electromagnetice de blocare; *p* — presiune; *T* — temperatură; *Q* — debit; *UV* — radiații ultraviolete; *G* — greutate; *Qd* — diferență de debit; *n* — turație; *u* — aparat complex; *f* — traductor; *I* — indicare; *R* — înregistrare; *C* — reglare; *A* — semnalizare.

10 montat după cicloanele *7*, *8* și *9* de reținere a particulelor fine de detergent antrenate de gazele arse.

O clapetă montată pe circuitul de gaze arse permite evacuarea acestora spre coș în caz de avarie la atomizor.

Atomizorul are următoarele caracteristici de funcționare:

— temperatura gazelor la intrare	250 ± 5°C;
— temperatura gazelor la ieșire	110 ± 10°C;
— capacitatea de vaporizare maximă	680 kg/h;
— indicele de vaporizare (raportat la volumul util)	2,7 kg/m³h;
— presiunea maximă de vaporizare	100 kgf/cm²;
— randament termic	42 %.

Detergentul în stare finită (uscată) este colectat la partea inferioară conică a atomizorului *6*, răcită cu aer printr-o manta și trimis spre linia automată de mașini de ambalat cu ajutorul unor benzi transportoare *16* și *17*, pentru transportul pe orizontală, iar pentru transportul pe verticală, în continuare cu ajutorul unor sisteme „air-lift", construite pe principiul în depresiune (pe aspirația ventilatorului, pînă în buncărele de alimentare ale mașinilor de ambalat).

Reglarea temperaturii în vasele de preparare

În schema tehnologică (fig. 1) au fost reprezentate schematic toate circuitele de reglare adoptate.

Pentru vasele de preparare s-a prevăzut un circuit de reglare a temperaturii detergentului din vas în vederea menținerii constante a temperaturii acestuia. S-au utilizat regulatoare directe de temperatură (fără energie auxiliară), cu acțiune proporțională. După cum se vede în figura 1, ventilul se montează pe conducta de abur de încălzire, iar traductorul în lichidul din vas.

S-a considerat că un regulator cu acțiune proporțională este suficient avînd în vedere faptul că din funcția indicială a vasului încălzit cu abur prin manta a rezultat un raport între timpul mort și constanta de timp mai mic decît 0,2 [6].

Traductorul de temperatură este prevăzut cu posibilitatea de prescriere a valorii impuse pentru reglarea temperaturii în limitele 30—100°C.

Prin utilizarea acestor regulatoare directe s-au făcut economii importante avînd în vedere costul lor redus în comparație cu alte sisteme de reglare.

Reglarea procesului de uscare

Uscarea detergentului, pulverizat pe la partea superioară a atomizorului, se realizează prin introducerea în contracurent a gazelor arse cu debit variabil și temperatură constantă.

Variația debitului de gaze arse introduse este o funcție de perturbațiile în funcționare a atomizorului. Perturbațiile, care apar curent în exploatare constau din: variația debitului de lichid pulverizat, variația umidității sau a compoziției chimice a lichidului, variația mărimii particulelor pulverizate (diametrul duzelor), a temperaturii lichidului, a echilibrului de presiuni din atomizor.

Toate aceste perturbații se reflectă la variația temperaturii gazelor arse la ieșirea din atomizor. Din practica instalațiilor de uscare existente în țară s-a constatat că menținerea unei temperaturi constante la ieșirea sistemului se poate realiza prin acționarea asupra cantității de căldură introdusă în atomizor.

O astfel de reglare se realizează cu două bucle de reglare principale (*a* și *b* fig. 1):

a — un circuit de reglare a debitului de combustibil în vederea menținerii constante a temperaturii gazelor arse la ieșirea din atomizor;

b — un circuit de reglare a debitului de aer de diluție în vederea menținerii constante a temperaturii gazelor arse introduse în atomizor.

Aerul de diluție nu intră în procesul de ardere, amestecul cu gazele arse realizîndu-se în partea superioară a generatorului.

Cu ajutorul celor două bucle de reglare se mențin constante condițiile de uscare din atomizor contribuind la realizarea randamentului termic proiectat (exprimat prin raportul dintre cantitatea de căldură folosită în mod util pentru uscare prin evaporare și întrega cantitate de căldură produsă).

Un circuit de reglare auxiliar menține constant raportul debitelor de gaz și aer de combustie în toată gama de variație, în vederea păstrării constante a excesului de aer primar la valoarea necesară ($\alpha = 1{,}15$). Circuitul a fost notat cu „*c*" în figura 1 și lucrează în sensul comandării debitului de gaz funcție de variațiile debitului de aer primar. Acest sistem, în care debitul de aer comandă debitul de gaz, este utilizat mai frecvent în ultima vreme în automatizarea cuptoarelor industriale, deoarece exclude pericolul introducerii gazului metan în focar, în lipsa aerului de combustie.

Descrierea circuitelor de reglare

Structura circuitelor de reglare poate fi urmărită pe schema bloc din figura 2. Aparatura de măsură, comandă și reglare utilizată, este în mare parte de fabricație indigenă, produsă de „Fabrica de elemente de automatizare" (FEA) [4].

Bucla principală de reglare a debitului de combustibil se compune din următoarele aparate: termorezistența *f 5*, convertorul rezistență-curent *u 5*, regulatorul *u 13*, limitatorul de semnal *u 9*, blocul cu ieșire pe relee *u 6* și elementul de execuție cu clapetă și servomotor electric *s 2* montat pe conducta de aer de combustie.

Avînd în vedere complexitatea procesului tehnologic de uscare, în care o diversitate de factori perturbatori au influență asupra temperaturii gazelor la ieșirea din atomizor (așa cum s-a arătat anterior), funcționarea avînd loc cu un timp mort important, s-a ales un regulator cu acțiune PID. Caracteristica sistemului de reglare întrebuințînd un regulator PID are următoarele avantaje [5]:

— Partea *P* a regulatorului influențează imediat elementul de execuție, proporțional cu abaterea temperaturii la ieșirea sistemului.

— Partea *I* înlătură dezavantajul regulatorului *P* de a regla cu o abatere staționară.

— Partea *D* are un important efect stabilizator, opunîndu-se oricărei schimbări în proces.

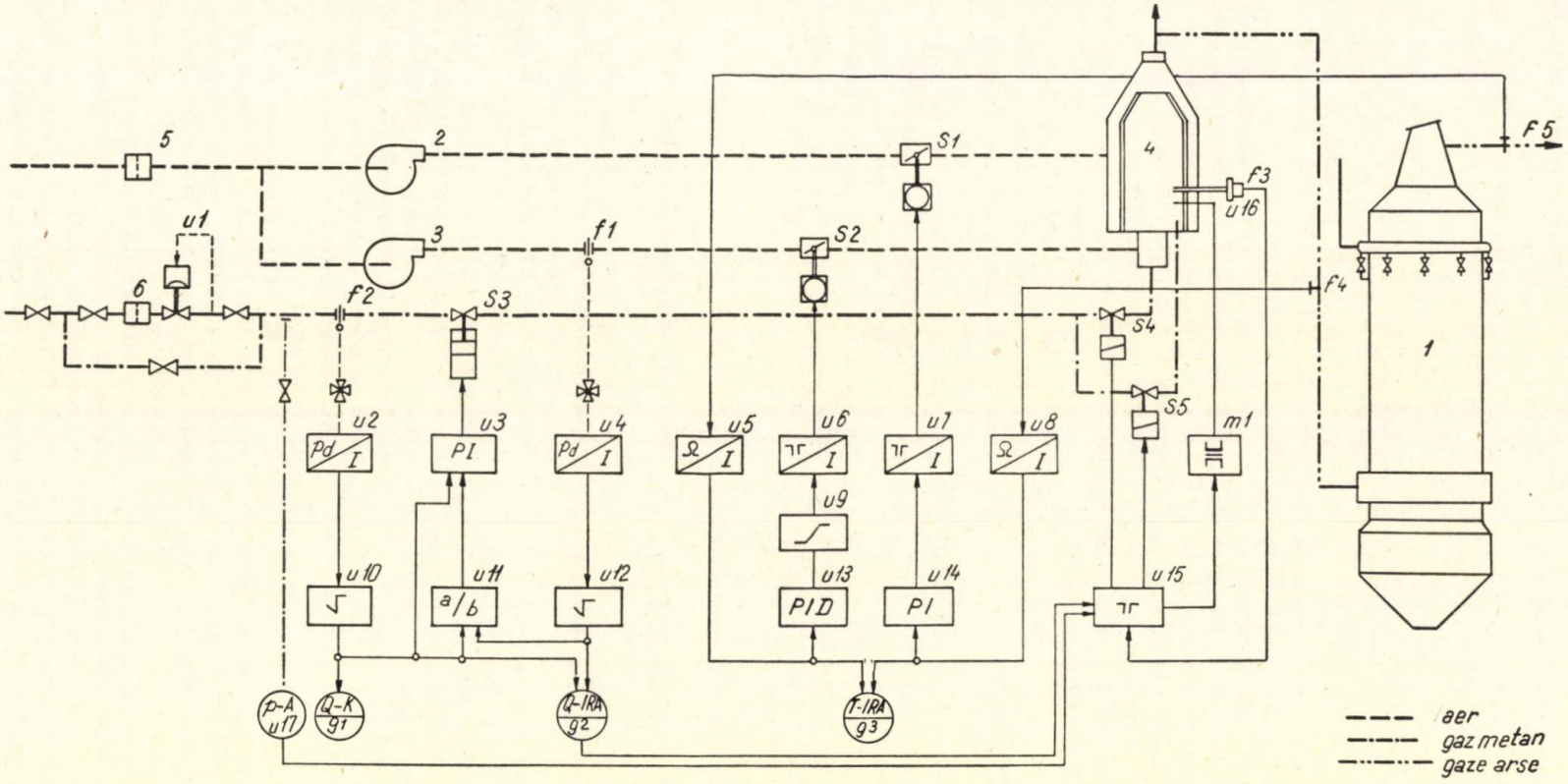


Fig. 2. Schema bloc a circuitelor de reglare:

1 — atomizor; *2* — ventilator aer diluţie; *3* — ventilator aer primar; *4* — generator de gaze arse; *5* — filtru de aer; *6* — filtru de gaz; *s 1, s 2* — clapete cu servomotor electric; *s 3* — ventil cu acţionare electrohidraulică; *s 4, s 5* — ventile electromagnetice de blocare; *f 1, f 2* — diafragme de măsură; *f 3*-detector de radiaţii ultraviolete; *f 4, f 5* — termorezistenţe; *m 1* — transformator de aprindere; *u 1* — reductor de presiune; *u 2, u 4* — convertori presiune diferenţială — curent; *u 3, u 13, u 14* — regulatoare electronice; *u 5, u 8* — convertori rezistenţă — curent; *u 6, u 7* — blocuri de ieşire pe relee; *u 9* — element limitator de semnal; *u 10, u 12* — element de extragere a rădăcinii pătrate; *u 11* — element de raport; *u 15* — supraveghetor de flacără; *u 16* — electrod de aprindere; *u 17* — presostat (*p* = presiune; *A* = semnalizare); *g 1* — contorizator de gaz (*Q* = debit; *K* = contorizare); *g 2, g 3* — înregistratoare cu două peniţe. (*Q* = debit; *T* — temperatură; *I* — indicare; *R* — înregistrare; *A* — semnalizare).

Ajustarea valorilor celor trei parametri ai regulatorului urmează să se efectueze la punerea în funcțiune după criteriile cunoscute (Ziegler — Nichols) [5].

A doua buclă de reglare se compune din: termorezistența *f4*, convertorul rezistență-curent *u 8*, regulatorul *u 14*, blocul cu ieșire pe relee *u 7* și elementul de execuție cu clapetă și servomotor electric *s 1*, montat pe conducta de aer de diluție.

Regulatorul este cu acțiune *PI*, bucla de reglare de acest fel fiind foarte des utilizată în industrie. Prezența unui regulator cu parte *I* are ca efect anularea erorii staționare.

Aparatul *g 3* care primește semnalul de intrare de la ambele convertoare (*u 5* și *u 8*) este un înregistrator cu două penițe (pentru temperatura de intrare, respectiv ieșire din atomizor).

Convertoarele rezistență—curent transformă semnalele primite sub formă de variație de rezistență în semnale unificate de 2—10 mA c.c. necesare funcționării aparaturii de măsură și reglare din sistemul electronic unificat de fabricație F.E.A. introduse în buclele de reglare descrise.

S-a prevăzut ca limitatorul de semnal *u 9* să nu comande închiderea clapetei *s 2* la o valoare la care ar exista pericolul stingerii flăcării.

Bucla de reglare a raportului aer—gaz cuprinde următoarele aparate: diafragma *f*1 de pe conducta de aer primar, convertorul de presiune diferențială — curent (semnal unificat 2—10 mA) notat cu *u* 4, elementul de extragere a rădăcinii pătrate *u* 12, blocul de raport *u 11* în care intră și semnalul primit de la debitul de gaz metan pe calea *f 2 — u 2 — u 10* (similară cu circuitul debitului de aer primar), regulatorul cu acțiune *PI* notat cu *u 3* și elementul de execuție cu ventil și acționare electrohidraulică *s3* de pe conducta de gaz.

Blocul *u 10* de extragere a radicalului a fost introdus în scopul linearizării semnalului necesitat de folosirea contorului de debit gaz metan *g 1* [4].

Pentru ca ambele semnale de intrare în blocul de raport *u 11* să fie lineare, s-a prevăzut și pe circuitul de măsură al debitului de aer primar un element de extragere a rădăcinii pătrate *u 12*, identic cu *u 10*.

Elementul de raport *u 11* permite fixarea oricărui raport între cele două debite în gama a: b = 0,2—2.

Pentru înregistrarea debitelor de aer primar și gaz metan s-a prevăzut un înregistrator cu două penițe *g 2*. Semnalele introduse fiind linearizate cu blocurile de extragere a radicalului, scările aparatului sînt și ele lineare.

În vederea menținerii presiunii constante a gazului metan s-a prevăzut reductorul de presiune *u 1* care asigură la ieșire o presiune de 700 mm apă.

Aprinderea și supravegherea automată a flăcării

Pentru a se da posibilitate operatorului de a conduce procesul tehnologic în deplină siguranță, s-a prevăzut arzătorul de gaz metan cu circuitele respective de comandă, supraveghere și semnalizare în caz de avarie.

În acest scop s-a folosit o instalație de aprindere și supraveghere automată a flăcării de la firma Honeywell-Austria echipată cu un electrod de aprindere *u 16* și un supraveghetor de flacără cu radiații ultraviolete *f 3*.

Instalația aceasta a fost înglobată într-o schemă de comandă, blocare și semnalizare, astfel încît să îndeplinească următorul program:

La comanda de aprindere a focului se efectuează automat următoarele operații: electrodul de aprindere *u 16* produce scîntei, ventilul *s 5* al flăcării pilot, se deschide, ventilul principal de gaz *s 4* se deschide, apare flacăra sesizată de detectorul cu raze ultraviolete *f 3* și intră în funcțiune supraveghetorul de flacără *u 15*.

Comanda aprinderii flăcării este condiționată de următoarele: ventilarea prealabilă a focarului, debit normal de aer primar (un contact de la *g 2*), presiune normală a gazului metan (presostatul *u 17*) și funcționarea exhaustorului.

În cazul în care este necesară aprinderea focului și exhaustorul nu este în funcțiune, se poate efectua această operație numai după deschiderea clapetei de la coșul generatorului de gaze arse.

Semnalizări de avarie

S-au prevăzut următoarele semnalizări optice și acustice de avarie:

— temperatura maximă la intrarea gazelor arse în atomizor;

— debit minim aer primar;

— presiune minimă — gaz metan.

Aparatura folosită

Aparatura de măsură și reglare prevăzută, este în mare parte de fabricație F.E.A.

Aparatura a fost astfel aleasă încît să poată fi montată într-un panou central de comandă de unde să se comande și să se supravegheze procesul de uscare al detergenților. În acest scop s-au mai prevăzut o serie de măsurători reprezentate în schema din figura 1 precum și măsurători ale unor mărimi electrice (tensiuni și curenți).

Concluzii

1. Lucrarea descrie schemele de reglare automată și soluția adoptată în vederea reglării procesului tehnologic de preparare și uscare a detergenților.

2. Aparatura de reglare utilizată face parte din sistemul de reglare electronic unificat (2—10 mA. c.c.) seria E-line fabricat în țară la „Fabrica de elemente de automatizare" (F.E.A.).

3. Principiile de bază ale circuitelor de reglare aplicate nu sînt descrise detaliat în literatura străină de specialitate.

4. Instalațiile de reglare automată, la nivel de proiect de execuție, au fost elaborate de către „Institutul de proiectări pentru automatizări" (I.P.A.) — București

Bibliografie

1. Stüpel, H. Syntethische Wasch- und Reinigungsmittel, Verlag Robert Kohlhammer, Stuttgart ed. 2, 1957, p. 292—334.
2. Zilske, H. În: S.Ö.F.W. 21, 1966, p. 738—747.
3. Marton, J. În: Olaj, Szappan, Kozmetika, p. 105—108.
4. * * * Catalog cu fișe tehnice ale produselor din licența Hokushin, F.E.A., București, 1965.
5. Papadache, I. Automatica aplicată. Ed. tehnică, București, 1965.
6. Kopelovici, A. P. Sisteme de reglare automată. Editura tehnică București, 1963, p. 19—32.
7. Hengstenberg, J., Sturm, B. și Winkler, O. Messen und Regeln in der chemischen Technik. Springer Verlag, Berlin, 1964, p. 1 068—1 133.

S. Sîrbu şi D. Şandru

EFICIENŢA OPTIMIZĂRII REACTORULUI DE LA OXIDAREA AMONIACULUI ÎN FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

Procesul de oxidare a amoniacului în aer, ca marea majoritate a proceselor de oxidare pe catalizatori solizi, se realizează pe o instalaţie tehnologică a cărei elemente în final caracterizează modul de lucru al instalaţiei exprimat prin preţul de cost al produsului respectiv.

Optimizarea funcţionării reactorului de oxidare a amoniacului de la instalaţia de obţinere a acidului azotic pe preţ de cost, presupune studierea modului în care fiecare component influenţează preţul de cost şi care sînt elementele din schema tehnologică pe care trebuie să se acţioneze.

Scopul lucrării de faţă constă în găsirea unei legi generale de variaţie a preţului de cost şi demonstrarea principiului care stă la baza ei. Se ştie că rentabilitatea unei instalaţii este cu atît mai mare cu cît ea produce la un preţ mai scăzut, şi că analiza acestui indicator trebuie făcută zilnic pentru a avea în orice moment relaţii în ceea ce priveşte funcţionarea instalaţiei în jurul valorii minimului preţului de cost.

În cele ce urmează, se vor calcula curbele de randament ale instalaţiei de oxidare a amoniacului în funcţie de încărcarea reactorului pe unitatea de suprafaţă a sitei de catalizator şi de procentul de amoniac din amestecul de gaze. Apoi în funcţie de structura preţului de cost a produsului, se vor calcula curbele de valori extremale în diverse ipoteze de funcţionare şi curba de variaţie a optimului preţului de cost cu consideraţiunile respective.

Experienţele necesare acestui studiu s-au efectuat pe o instalaţie industrială de producere a acidului azotic care lucrează la presiune atmosferică pentru partea de sinteză, iar cea de separare la 2,5 atm; procedeul de calcul rămîne însă valabil şi pentru alte condiţii de lucru.

S-au făcut determinări de obţinere a datelor necesare trasării curbelor de randament la reactorul de oxidare a amoniacului pentru patru rapoarte de amestec NH_3: aer şi anume: 9,5; 10,2; 11; şi 11,9%. Metoda utilizată pentru trasarea curbelor de randament este cea statistică, iar rezultatele obţinute sînt trecute în diagrama din figura 1.

Pe diagramă s-a notat în ordonată randamentul, iar pe abscisă atît încărcarea sitei în $m^3/h\ m^2$, cît şi producţia de acid azotic în $t/h.\ m^2$, corespunzătoare volumului de gaze utilizate; aceasta pentru a avea o legătură între produsul de sinteză al reactorului şi preţul de cost care se dă de obicei pe produsul finit. Operaţia efectuată nu introduce erori de calcul deoarece în proces nu se obţin şi produşi intermediari.

În cele ce urmează, se vor introduce ca variabile viteza de trecere a amestecului de gaze pe sită şi raportul NH_3: aer. Se ştie că procesul de oxidare a amoniacului este o reacţie exotermă [2] şi că prin mărirea raportului NH_3: aer va creşte implicit şi temperatura de reacţie, dar menţinerea ei la o valoare constantă se poate realiza acţionînd asupra temperaturii de preîncălzire. Se consideră temperatura în zona de reacţie ca parametru constant care se realizează cu ajutorul unui regulator de temperatură pe circuitul agentului de preîncălzire avînd parametrul director temperatura pe sita de catalizator.

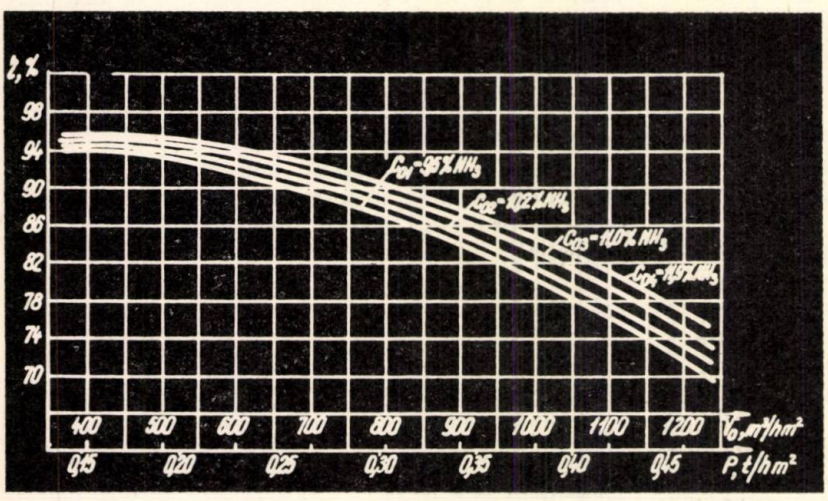


Fig. 1. Dependenţa randamentului de oxidare a amoniacului în funcţie de viteza amestecului de gaze pe catalizator, la diferite rapoarte NH_3: aer.

Din analiza curbelor din figura 1 reiese că randamentul de oxidare a amoniacului scade cu încărcarea sitei catalitice, însă, producţia de acid azotic creşte şi randamentul creşte cu raportul NH_3: aer. Obţinerea unor rapoarte între parametrii variabili menţionaţi, face obiectul metodei de optimizare a reactorului de oxidare de la fabrica de acid azotic.

În ceea ce priveşte temperatura în zona de reacţie, aşa după cum reiese din figura 2 la temperaturi mai mari de 800—820 °C pierderile de catalizator devin apreciabile, (la 900°C pierderile se dublează), s-a conside-

rat de la început că ea trebuie menţinută în aceste limite, cu atît mai mult că şi din punct de vedere al reacţiei, la temperaturi superioare apar reacţii secundare de descompunere.

Se poate arăta deci că pentru a obţine o producţie de acid azotic, la un preţ de cost scăzut, trebuie acţionat atît pe încărcarea sitei de catalizator, cît şi pe raportul NH_3: aer. Se menţionează însă că raportul NH_3: aer este limitat în partea superioară de faptul că la concentraţia de 14,4% amestecul devine explosiv şi de aceea în mod practic, nu se recomandă să se lucreze la valori prea apropiate de această cifră.

Optimizarea funcţionării reactorului de oxidare a amoniacului pe preţ de cost, are la bază studiul structurii preţului de cost al produsului şi trasarea curbelor de variaţie a lui în diferite condiţii de funcţionare. În general structura preţului de cost a acidului azotic este formată din următoarele elemente:

1. Cheltuieli care variază proporţional cu produsul, cum este materia primă şi utilităţi ca apa de răcire, aburul, sola etc.

2. Cheltuieli care sînt proporţionale cu pătratul produsului ca: energia electrică de la motoarele pompelor de recirculaţie, compresoare etc.

3. Cheltuieli care rămîn constante în procesul de producţie cum sînt: cotele de amortizare ale investiţiilor tehnologice, ale clădirilor, salariile personalului de deservire, cotele care revin secţiei din impozitul pe întreprindere etc.

Analiza propusă pentru găsirea unei legi de variaţie a minimului preţului de cost, s-a făcut pe o instalaţie existentă; în cazul de faţă problema se pune de a obţine un minim al preţului de cost, fără alte investiţii, doar printr-o alegere judicioasă a condiţiilor de lucru.

Relaţia matematică generală a preţului de cost este:

$$P_c = P\frac{\left(\frac{p_{mp}+p_{u_1}}{\eta}\right)+\frac{p_{u_2}}{\eta}P^2+\left(\frac{p_c}{\eta}\xi-p_s\right)P+C}{P}, \qquad (1)$$

unde:

P_c este preţul de cost al produsului finit;
P — producţia totală a secţiei pe lună;
p_{mp} — preţul de cost al materiei prime pe unitatea de produs;
p_{u_1} — preţul utilităţilor pe unitatea de produs care variază proporţional cu produsul;
p_{u_2} — preţul utilităţilor pe unitatea de produs care variază cu pătratul produsului.
p_s — preţul produselor secundare valorificate sub formă de produs finit sau semifabricat;
p_c — preţul de cost al catalizatorului;
η — randamentul instalaţiei de oxidare;
ξ — coeficientul care ţine cont de creşterea pierderilor de catalizator cu tempertura;
C — cheltuieli constante.

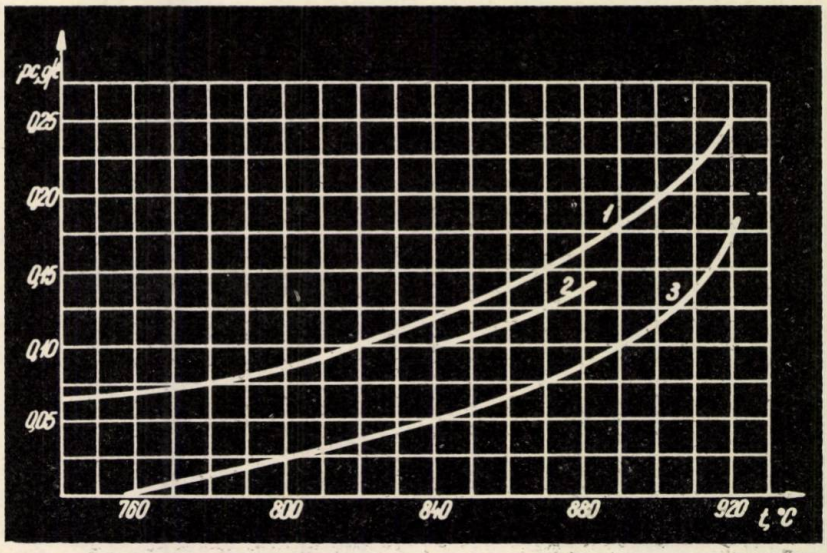


Fig. 2. Dependenţa pierderilor de catalizator în funcţie de temperatura pe sitele de platină:
1—sită de platină; *2*—sită de platin-rodiu (2% Rh); *3*—sită de platin-rodiu (10% Rh).

Forma variaţiei structurii preţului de cost dată de relaţia 1 este generală, ea putînd fi particularizată aşa cum este cazul la producerea acidului azotic. În cazul oxidării amoniacului, valoarea materiei prime (amoniacul) are o pondere foarte mare în preţul de cost, atingînd procentul de 60—80%, iar costul unor utilităţi care variază cu pătratul produsului se poate evidenţia destul de greu şi de aceea se consideră întreaga valoare a energiei electrice ca componentă p_{u_1}.

Structura preţului de cost pentru producţia de 12 500 t/lună NHO_3 50%, este dată în tabela 1.

Cu precizările făcute, relaţia matematică a preţului de cost va fi următoarea:

$$P_c = \frac{p_{m_p}+p_u}{\eta}+\frac{p_c}{\eta}+\frac{C}{P}-p_s. \qquad (2)$$

Din relaţia 2 reiese că factorul care influenţează în mod hotărîtor preţul de cost este randamentul şi mai puţin pierderile de catalizator. Aceasta desigur

Tabela 1

STRUCTURA PREŢULUI DE COST PENTRU PRODUCŢIA DE 12 500 T/LUNĂ HNO_3, 50%

Nr. crt.	Articolele	U/M	Consum pe tonă HNO_3	Preţ cost unitar	Valoarea, lei/t	%
1	Materii prime şi auxiliare (NH_3)	t	0,15	1400	215	62,40
2	Utilităţi:					
	— abur	t	0,056	20	1,12	
	— apă	mii m^3	0,060	0,14	8,40	
	— energie electrică	mii kwh	0,130	0,30	39,00	
					48,52	11,80
3	Salarii directe				4,20	1,22
4	Cheltuieli indirecte				78,80	23,40
5	Consum catalizator	g	0,041	100	4,10	1,18
	Total:				350,62	100,00
6	Produs finit valorificat (abur)	G cal.	0,41	30	12,3	

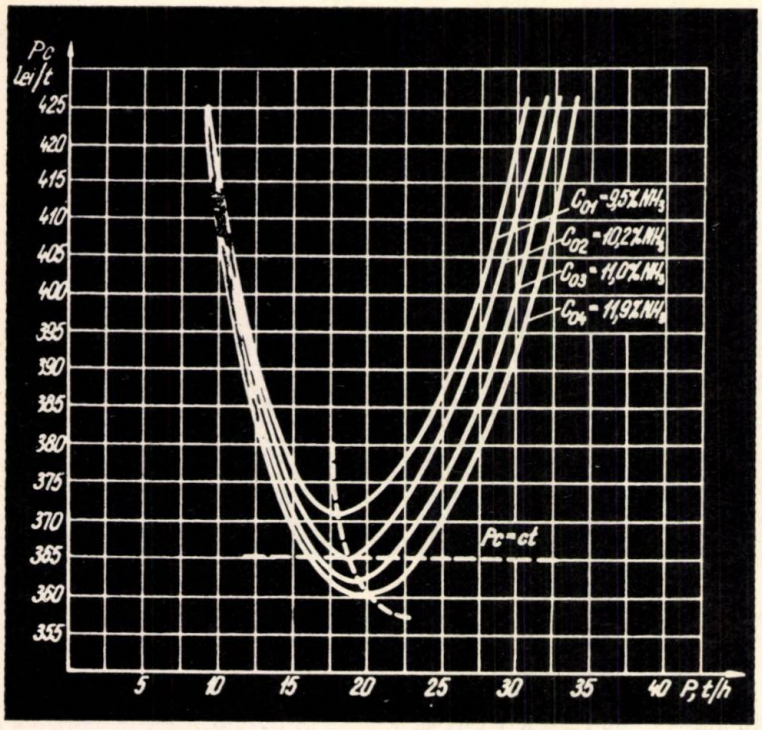


Fig. 3. Variația prețului de cost în lei/t, în funcție de încărcarea catalizatorului și de raportul NH_3: aer în amestecul de gaze.

pentru cazul în care se lucrează la o temperatură în jur de 800°C; dacă temperatura se va mări peste 850°C, pierderile de catalizator vor influența prețul de cost al produsului. Coeficientul ξ este considerat egal cu unitatea pentru p_c — 0,041 g/t, iar variația lui în funcție de temperatură este dată în figura 2.

Cheltuielile constante au fost calculate pentru producția nominală a fabricii de 12 500 t/lună și corespund valorii de 1 435 lei/h.

În tabela 2, s-a trecut rezultatul calculelor după relația (2), cu precizarea că producția P este calculată cu ajutorul diagramei 1, ținînd cont că suprafața activă a sitei este de 62,6 m².

Figura 3 reprezintă curbele de variație a prețului de cost pe tona de HNO_3 50% în funcție de creșterea vitezei amestecului de gaze pe sita de catalizator și de variația raportului NH_3: aer.

Din cele arătate și ilustrate prin curbele de variație a prețului de cost figura 3, se pot trage o serie de concluzii importante din punct de vedere al optimizării unei instalații tehnologice și anume:

Tabela 2

Nr. crt.	P_t t/m³	Concentrația NH_3 în amestec, %	P, t/h	p_{mp}, lei/t	p_u, lei/t	p_c, lei/t	%	p_s, lei/t	ξ	C, lei	p_c, lei/t
1	0,152	9,5	9,5	215	48,52	4,10	94,3	12,3	1	1435	421,7
2	0,191	9,5	11,9	215	48,52	4,10	93,4	12,3	1	1435	395,7
3	0,228	9,5	14,3	215	48,52	4,10	91,6	12,3	1	1435	380,7
4	0,267	9,5	16,7	215	48,52	4,10	89,5	12,3	1	1435	371,2
5	0,303	9,5	19,0	215	48,52	4,10	87,1	12,3	1	1435	370,8
6	0,342	9,5	21,3	215	48,52	4,10	84,2	12,3	1	1435	373,3
7	0,380	9,5	23,8	215	48,52	4,10	80,7	12,3	1	1435	381,5
8	0,418	9,5	26,2	215	48,52	4,10	76,8	12,3	1	1435	390,5
9	0,456	9,5	28,7	215	48,52	4,10	72,0	12,3	1	1435	412,2
10	0,152	10,2	9,5	215	48,52	4,10	94,6	12,3	1	1435	420,7
11	0,191	10,2	11,9	215	48,52	4,10	93,8	12,3	1	1435	392,7
12	0,228	10,2	14,3	215	48,52	4,10	92,3	12,3	1	1435	375,7
13	0,267	10,2	16,7	215	48,52	4,10	90,4	12,3	1	1435	367,5
14	0,303	10,2	19,0	215	48,52	4,10	88,1	12,3	1	1435	365
15	0,342	10,2	21,3	215	48,52	4,10	85,2	12,3	1	1435	369,3
16	0,380	10,2	23,8	215	48,52	4,10	81,8	12,3	1	1435	376,5
17	0,418	10,2	26,2	215	48,52	4,10	77,8	12,3	1	1435	387,5
18	0,456	10,2	28 7	215	48,53	4,10	73,5	12,3	1	1435	403,2
19	0,152	11,0	9,5	215	48,52	4,10	95,3	12,3	1	1435	417,7
20	0,191	11,0	11,9	215	48,52	4,10	94,4	12,3	1	1435	390,7
21	0,228	11,0	14,3	215	48,52	4,10	93,2	12,3	1	1435	373,7
22	0,267	11,0	16,7	215	48,52	4,10	91,5	12,3	1	1435	365,2
23	0,303	11,0	19,0	215	48,52	4,10	89,3	12,3	1	1435	362
24	0,342	11,0	21,3	215	48,52	4,10	86,7	12,3	1	1435	365,3
25	0,380	11,0	23,8	215	48,52	4,10	83,1	12,3	1	1435	371,5
26	0,418	11,0	26,2	215	48,52	4,10	79,5	12,3	1	1435	379,5
27	0,456	11,0	28,7	215	48,52	4,10	75,5	12,3	1	1435	393,2
28	0,152	11,9	9,5	215	48,52	4,10	95,8	12,3	1	1435	417,5
29	0,191	11,9	11,9	215	48,52	4'10	95,2	12,3	1	1435	390,5
30	0,228	11,9	14,3	215	48,52	4,10	94,0	12,3	1	1435	371,7
31	0,267	11,9	16,7	215	48,52	4,10	92,5	12,3	1	1435	362,7
32	0,303	11,9	19,0	215	48,52	4,10	90,5	12,3	1	1435	360,3
33	0,342	11,9	21,3	215	48,52	4,10	87,9	12,3	1	1435	360,3
34	0,380	11,9	23,8	215	48,52	4,10	84,7	12,3	1	1435	364,5
35	0,418	11,9	26,2	215	48,52	4,10	80,2	12,3	1	1435	375,5
36	0,456	11,9	28,7	215	48,52	4,10	77,4	12,3	1	1435	384,2

1. Prețul de cost al produsului finit, acidul azotic diluat, în lei/t, variază după o curbă care are un minim bine conturat, ceea ce demonstrează rentabilitatea unei instalații date în funcție de raportul NH_3: aer și încărcarea sitei pe unitatea de suprafață.

2. Optimele prețului de cost sînt mărimi care variază după o curbă similară cu o parabolă; minimele lor se deplasează înspre încărcări mai mari la creșterea raportului NH_3: aer. Aceasta demonstrează că pentru o încărcare mare a catalizatorului este indicat a se lucra cu rapoarte NH_3: aer mai mari; în acest caz se obține pe lîngă o producție mărită pe unitatea de suprafață a catalizatorului și un preț de cost mai scăzut.

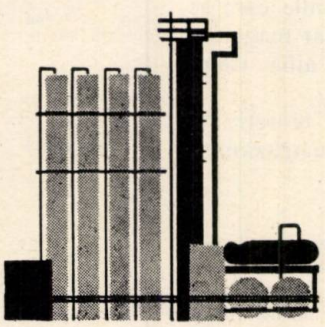
3. Ducînd o paralelă la axa absciselor la un preț de cost constant, exemplu: 365 lei/t, se observă posibilitatea obținerii lui cu trei rapoarte ale amestecului NH_3: aer diferite (10,2%, 11,0% și 11,9%). De remarcat este faptul că pentru raportul NH_3: aer de 10,2% curba respectivă indică în acest punct un minim pe cînd celelalte două continuă să scadă pînă la valoarea 362 și respectiv 360 lei/t. Lucrînd cu primul raport, 10,2%, nu se poate obține un preț de cost mai scăzut și trebuie căutate alte rapoarte care să coboare prețul de cost pînă la un minim dat pe curba înfășurătoare, figura. 3. În cazul de față au fost încercate și rapoartele 11 și 11,9% și după cum se observă minimele acestor curbe sînt mai favorabile; cu aceste rapoarte se poate lucra în mod curent dacă există o aparatură de protecție adecuată. Desigur că nu se poate continua mărirea raportului NH_3: aer pînă la valori mult superioare, deoarece la 14,4% amestecul este explosiv. În prezent se constată că majoritatea fabricilor de acid azotic lucrează cu rapoarte NH_3: aer mici față de limita de explozie și anume în jurul valorii de 10—10,5%. Această limită este explicată prin lipsa unei aparaturi de măsură și automatizare care să asigure funcționarea la rapoarte NH_3: aer mai mari. Din figura 3 se poate vedea că mărind raportul NH_3: aer de la 10,2% la 12% prețul de cost al produsului scade cu 1—1,5%.

Tendința de viitor a fabricilor producătoare de acid azotic trebuie să fie înspre alegerea unui regim de funcționare la oxidarea NH_3 cu rapoarte cît mai apropiate de limita de explozie (14,4%). Se indică utilizarea unei aparaturi de reglare care să poată păstra un raport foarte apropiat de limita admisibilă de la care să treacă apoi la un aparataj de protecție cît mai bun. Gradul de protecție al funcționării aparaturii determină alegerea unui minim al prețului de cost pe curba înfășurătoare ceea ce aduce unității noi beneficii cu același utilaj. O apropiere exagerată spre limita de explozie nu este indicată, însă, cu tot avantajul scăderii prețului de cost al produsului din motive de securitate a muncii în instalație.

4. Optimizarea reactorului de oxidare a amoniacului pe preț de cost este metoda cea mai eficace de mărire a rentabilității întreprinderii de fabricare a acidului azotic și așa cum s-a precizat la început, există această posibilitate și ea trebuie aplicată.

Bibliografie

1. Ionescu, N. Fabricarea acidului azotic și a îngrășămintelor cu azot, Editura tehnică, 1953.
2. Atroscenko, B. N. și Kargin, C. N. Tehnologia acidului azotic Goshimizdat, Moscova, 1962.
3. Curievici, I. Automatizări în Industria Chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București 1966.
4. Oppelt, W. Tehnica reglării automate. Editura tehnică, București, 1965.



C. Dumitru

STABILIREA NECESARULUI OPTIM DE PERSONAL ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ CU AJUTORUL CERCETĂRII OPERAȚIONALE*

Una din sarcinile principale ale societății socialiste o constituie creșterea necontenită a productivității muncii.

Organizarea științifică a muncii care reprezintă un sistem de măsuri bazate pe diversele realizări ale științei și tehnicii, orientate spre perfecționarea tuturor elementelor procesului muncii, duce la rezultate superioare în ceea ce privește productivitatea muncii.

Creșterea producției obținute de fiecare lucrător poate fi realizată atît pe calea reducerii consumului de timp pentru fabricarea produsului respectiv, pe baza mecanizării procesului de producție și eliminării consumurilor neproductive de timp de muncă, cît și pe calea îmbunătățirii folosirii timpului de muncă.

Acțiunea de organizare științifică a producției și a muncii care se desfășoară în întreprinderile industriei fibrelor și firelor chimice cuprinde și probleme privind stabilirea necesarului de personal, iar cu ajutorul cercetării operaționale optimizarea acestuia.

Pentru stabilirea necesarului optim de operatori la mașinile de răsucire fire cord, de lăcătuși de întreținere din secțiile productive și de magazioneri se expune o metodă bazată pe calcule matematice denumită teoria fenomenelor de așteptare.

Din punctul de vedere al studiului muncii, adică căutarea celei mai bune utilizări a forței de muncă, problema va consta în determinarea numărului optim de operatori, lăcătuși și magazioneri pentru a face față necesității unor intervenții de repunere a posturilor în funcțiune, de reparație a utilajelor care se defectează și unor cereri de materiale scule, piese de schimb, materii prime, în așa fel încît pierderile de timp pentru operatori, lăcătușii de întreținere și salariații care așteaptă la magazie să ridice materiale să fie cît mai mici, iar pe de altă parte numărul de posturi lipsă la mașinile de răsucire fire cord să fie repuse în funcțiune cît mai repede, mașinile care se defectează să fie reparate cît mai urgent, iar magazionerii care distribuie materiale să nu aibă timpi neproductivi.

Pentru început să expune aspectul teoretic și practic de stabilire a necesarului optim de magazioneri la Uzinele de fibre sintetice — Săvinești.

Se notează cu:

n — numărul total de cereri de materiale, ale secțiilor adresate într-o unitate de timp;
S — numărul de magazioneri;
d_1 — durata medie de deservire pentru fiecare cerere, adică durata medie cuprinsă între sosirea și plecarea unui salariat;
d_2 — durata medie pentru munci auxiliare legate de cererea materialelor;
d_3 — durata totală de munci anexe ale magazionerilor;
t_{on} — durata timpului de odihnă a fiecărui magazioner;
r_1 — cheltuielile de salarii pe unitate de timp pentru un salariat;
r_2 — cheltuielile de salarii pe unitate de timp pentru magazioneri;
r_3 — întîrzierea ce trebuie recuperată pe unitate de timp la un utilaj care s-a oprit din cauza plecării salariatului respectiv la magazie;
T — unitatea de timp;
ST — timpul total utilizabil al magazionerilor;
nd_1 — durata totală de deservire;

$$\lambda = \frac{n}{T} \tag{1}$$

$$nd_1 = \lambda \cdot d_1 \cdot T \tag{2}$$

nd_2 — timpul total cheltuit cu muncile auxiliare legate de cereri care se calculează pe baza relației;

$$nd_2 = \lambda \cdot d_2 \cdot T \tag{3}$$

$S \cdot t_{on}$ — durata pauzelor, care se calculează pe baza relației:

$$S \cdot t_{on} = S \cdot KT$$

în care:

$$K = \frac{t_{on}}{T} \tag{4}$$

ε — timpul de așteptare al salariaților care se calculează pe baza relației:

$$\varepsilon = n \cdot \bar{\varepsilon} = \lambda \cdot \bar{\varepsilon} \cdot T \tag{5}$$

* N.R. Lucrarea se încadrează în preocuparea redacției de a prezenta modele de calcul matematic în conducerea proceselor industriale și se consideră utilă studierea lui de cadrele de conducere din uzinele chimice în vederea generalizării lui la determinarea minimului optim de: operatori chimiști, muncitori de întreținere și automatiști.

în care:

$\bar{\varepsilon}$ — timpul mediu de așteptare al unui salariat care ridică materiale și care se calculează pe baza relației:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{d_1}{S - \lambda d_1} \tag{6}$$

T_2 — timpul neproductiv al magazionerilor, care se calculează pe baza relației:

$$T_2 = sT - [\lambda T(d_1 + d_3 + s \cdot K \cdot T)] \tag{7}$$

ceea ce se exprimă prin:

$$T_2 = T\left[S(1-K) - \lambda(d_1+d_2) - \frac{d_3}{T}\right] \tag{7a}$$

cu condiția ca $T_2 \geqslant 0$, rezultînd deci condiția ca:

$$S \geqslant \frac{\lambda \cdot \left(d_1 + d_2 + \frac{d_3}{T}\right)}{1-K} \tag{8}$$

Se presupune că magazionerii nu măresc și nu scad viteza de deservire în funcție de lungimea cozii de salariați care așteaptă eliberarea materialului respectiv, deoarece din practică s-a dovedit că dacă se măsoară timpul de deservire cînd există mai puțină sau mai multă aglomerație, durata ei tinde să scadă sau să crească proporțional.

Lucrările prezentîndu-se astfel cheltuielile totale de salarii pentru timpul neproductiv al magazionerilor vor fi egale cu:

$$C_2 = r_2 \cdot T_2 \tag{9}$$

În ceea ce privește cheltuiala totală de salarii determinată de pierderile de timp C_1 ale reglorilor, ele sînt egale cu:

$$C_1 = r_1 \cdot \varepsilon \tag{10}$$

Dacă se ține cont de pierderile care trebuie recuperate la mașini, în timp ce salariații așteaptă la magazie, ele valorează:

$$C_3 = r_3 \cdot \varepsilon \tag{11}$$

Astfel cheltuielile totale de salarii pe timp neproductiv, vor fi:

$$C_t = C_1 + C_2 + C_3 \tag{12}$$

Pentru a folosi acest „model" este însă necesar prin metodele cunoscute de măsurarea timpului de lucru să se determine valorile:

$$\lambda,\ d_1,\ d_2 \text{ și } d_3.$$

Se menționează că statistica matematică chiar dacă numărul de măsurători este foarte mare nu poate furniza decît o situație a timpilor existenți și nu timpii care ar putea fi respectați de magazionerii existenți sau de alții cu îndemînare mai bună, ceea ce face ca „modelul" matematic să nu poată prevedea decît situația existentă la data cînd au avut loc măsurătorile.

Așa cum s-a arătat la început, metoda permite stabilirea *numărului optim de magazioneri și durata medie a timpului de așteptare.* Numeroase experiențe au dovedit că în cazul dat intervalele de timp între sosirea salariaților veniți să ridice materiale și timpii de deservire se supun unor legi de pobabilitate de timp exponențial.

Astfel conform formulei lui ERLANG, durata de așteptare este cunoscută a priori:

$$\bar{\varepsilon} = R_s \frac{S.d_1}{(S - \lambda.d_1)^2} \tag{13}$$

R_s fiind o funcție de S.

Dacă nu se ține seama de cheltuielile r_3, formula (12), va da pentru timpul neproductiv al magazionerilor și al salariaților:

$$C_1 + C_2 = C_t \tag{14}$$

Dacă se ia în considerare cheltuielile r_1, r_2, r_3, respectiv cheltuielile de salarii pe unitate de timp ale unui magazioner, ale unui salariat venit să ridice materiale și recuperarea de obținut pe unitatea de timp de la mașina oprită din cauza timpului pierdut de salariat la magazie, se va aplica relația (12) și se va stabili:

$$C_t = C_1 + C_2 + C_3 \tag{14 a}$$

Problema timpilor de așteptare luată în considerare aici a fost studiată cu ajutorul procedeelor stohastice (procedeul lui Poisson — Erlang) în cazurile echilibrului stohastic.

În situația cînd $R(z,\ t/z_0,\ t_0)$ reprezintă probabilitatea existenței unui număr (z) de salariați care așteaptă sau sînt pe cale de a fi serviți într-un anumit moment (t), știindu-se că numărul lor era de (z_0) în momentul (t_0), echilibrul stohastic se obține cînd probabilitatea menționată este independentă de condițiile $(z_0,\ t_0)$ și cînd (t) tinde spre infinit, astfel încît:

$$\sum_{z=0 \cdot z \to \infty}^{\infty} \lim. R(z, t/z_0, t_0) = \sum_{z=0}^{\infty} R(z) = 1 \tag{15}$$

În aceste condiții dacă (s) este numărul de magazioneri, calculul va stabili următoarele:

a. Probabilitatea Rs de a avea exact S magazioneri ocupați, știind că nici un salariat nu așteaptă, se exprimă prin notările prezentate:

pentru $\lambda.\ d_1 < s$ cu ajutorul formulei

$$Rs = \frac{(\lambda.\ d_1)^j}{Si} \cdot R_0 \tag{16}$$

b. Probabilitatea de a avea salariați care așteaptă este dată de formula:

$$\beta = \frac{\lambda.\ d_1}{S - \lambda.\ d_1} \cdot R_s \tag{17}$$

c. Lungimea medie a șirului de salariați care așteaptă este dată de formula:

$$\bar{r} = \frac{\lambda d_1 \cdot S}{(S - \lambda.\ d_1)} \cdot R_s \tag{18}$$

d. Pierderea medie de timp a unui salariat oarecare este dată de formula:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{S \cdot d_1}{(S - \lambda.\ d_1)^2} \cdot R_s \tag{19}$$

În cele ce urmează se prezintă un exemplu practic de stabilire a numărului minim și optim de magazioneri la U.F.S. „Săvinești".

Pe baza măsurătorilor efectuate au rezultat următoarele elemente:

$n = 60$; $T = 60$ min; $d_1 = 10$ min; $d_2 = 5$ min; $d_3 = 2$ min; $t_{on} = 3$ min; $r_1 = 0{,}08$ lei/min; $r_2 = 0{,}07$ lei/min; $r_r = 0{,}50$ lei/min.

Pe baza acestor elemente s-au calculat celelalte necunoscute, după cum urmează: densitatea de sosire a salariaţilor care ridică materiale de la magazie:

$$\lambda = \frac{n}{T} = \frac{60}{60} = 1;$$

— *durata totală a timpului de deservire:*

$$nd_1 = \lambda.d_1 \cdot T;$$
$$nd_1 = 1 \times 10 \times 60;$$
$$nd_1 = 600;$$

— *durata pauzelor pentru odihnă:*

$$S \cdot t_{on} = \text{SKT} \quad K = \frac{t_{on}}{T} \quad \frac{3}{60} = 0{,}05;$$

$$S \cdot t_{on} = 17.005.60;$$
$$S \cdot t_{on} = 63 \text{ min.}$$

— *timpul pierdut de salariaţi care ridică materialele de la magazie:*

$$\varepsilon = n \cdot \bar{\varepsilon} = \lambda.\bar{\varepsilon} \cdot T;$$
$$\varepsilon = 60 \times 1{,}66 = 1 \times 1{,}66 \times 60;$$
$$\varepsilon = 99{,}6 \text{ min.}$$

$$S \geqslant \frac{1\left(10 + 5 + \frac{3}{60}\right)}{1 - 0{,}05} \geqslant 15{,}84$$

În ceea ce priveşte numărul optim de magazioneri, acesta diferă faţă de cel minim calculat pe baza formulei (8).

În funcţie de variaţia acestui număr se calculează cheltuielile pentru timpul neproductiv şi pierderile care se produc datorită nefuncţionărilor maşinilor deservite de salariaţi, astfel:

Cînd $S = 16$

$T_2 = 9$ min/h
$\bar{\varepsilon} = 1{,}66$ min/h
$\varepsilon = 99{,}6$ min/h
$C_1 = 7{,}96$ lei/h
$C_2 = 0{,}63$ lei/h
$C_3 = 48{,}60$ lei/h
$C_t = 57{,}19$ lei/h

Cînd $S = 17$

$T_2 = 66$ min/h
$\varepsilon = 1{,}43$ min/h
$\varepsilon = 85{,}8$ min/h
$C_1 = 6{,}86$ lei/h
$C_2 = 4{,}62$ lei/h
$C_3 = 42{,}90$ lei/h
$C_t = 54{,}38$ lei/h

Cînd $S = 18$

$T_2 = 123$ min/h
$\bar{\varepsilon} = 1{,}25$ min/h
$\varepsilon = 75$ min/h
$C_1 = 6$ lei/h
$C_2 = 8{,}61$ lei/h
$C_3 = 37{,}50$ lei/h
$C_t = 52{,}11$ lei/h

Cînd $S = 19$

$T_2 = 180$ min/h
$\varepsilon = 1{,}11$ min/h
$\varepsilon = 66{,}60$ min/h
$C_1 = 5{,}33$ lei/h
$C_2 = 12{,}60$ lei/h
$C_3 = 33{,}30$ lei/h
$C_t = 51{,}23$ lei/h

Cînd $S = 20$

$T_2 = 237$ min/h
$\bar{\varepsilon} = 1$ min/h
$\varepsilon = 60$ min/h
$C_1 = 4{,}80$ lei/h
$C_2 = 16{,}59$ lei/h
$C_3 = 30{,}0$ lei/h
$C_t = 51{,}39$ lei/h

Recapitulativ situaţia se prezintă astfel:

Cînd $S = 16$; $C_1 = 7{,}96$; $C_2 = 0{,}63$; $C_3 = 48{,}60$; $C_t = 57{,}19$

$S = 17$; $C_1 = 6{,}86$; $C_2 = 4{,}62$; $C_3 = 42{,}90$; $C_t = 54{,}38$

$S = 18$; $C_1 = 6{,}00$; $C_2 = 8{,}61$; $C_3 = 37{,}50$; $C_t = 52{,}11$

$S = 19$; $C_1 = 5{,}33$; $C_2 = 12{,}60$; $C_3 = 33{,}30$; $C_t = 51{,}23$

$S = 20$; $C_1 = 4{,}80$; $C_2 = 16{,}59$; $C_3 = 30{,}0$; $C_t = 51{,}39$

de unde rezultă că, cheltuielile minime (C_t · minimum) suportate de întreprindere pentru timpul neproductiv şi pierderile care se produc din cauza nefuncţionării maşinilor deservite de salariaţii care aşteaptă la magazie sînt suportate de întreprindere atunci cînd se lucrează cu o formaţie de 19 magazioneri, acesta fiind numărul optim de magazioneri.

Dacă nu se ţine cont de cheltuielile cauzate de nefuncţionarea maşinilor deservite de aceşti salariaţi atunci numărul optim de magazioneri va fi egal cu cel minim adică 16.

Pentru verificarea calculelor efectuate, cu ajutorul formulelor (5), (6), (17), (18), (19) se calculează, următoarele elemente:

$$a)\ \beta = \frac{\lambda\ d_1}{S - \lambda d_1} \cdot R_s$$

Funcţia R_s se obţine din relaţiile (5) şi (6) astfel:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{d_1}{S - \lambda.d_1} \qquad \bar{\varepsilon} = \frac{10}{16-10} = 1{,}66$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{d_1}{(S - \lambda.d_1)^2} \cdot R_s$$

$$1{,}66 = \frac{10^2}{(16-10)^2} R_s$$

$$1{,}66 = \frac{100}{36} R_s$$

$$R_s = \frac{1{,}66}{2{,}66} = 0{,}6$$

$$\beta = \frac{10}{16 - 10} \cdot 0{,}6$$

$$\beta = 96{,}6\%$$

$$b)\ \bar{r} = \frac{\lambda \cdot d_1 \cdot S}{(S - \lambda \cdot d_1)} \cdot R_s$$

$$\bar{r} = \frac{160}{6} \cdot 0{,}6$$

$$\bar{r} = 15{,}96$$

$$c)\ \bar{\varepsilon} = \frac{S\ d_1}{(S - \lambda.d_1)^2} \cdot R_s$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{16 \cdot 10}{(16-10)^2} \cdot 0{,}6$$

$$\bar{\varepsilon} = 2{,}66$$

Pentru stabilirea necesarului optim de operatori și lăcătuși de întreținere de la mașinile de răsucire fir cord din cadrul Combinatului de fibre artificiale-Brăila s-a folosit ca metodă teoria firelor de așteptare al cărei aspect teoretic și de aplicare practică se prezintă în cele ce urmează.

Se notează:

- n — numărul de mașini de răsucire fir cord cu posturi lipsă;
- u — numărul mediu de mașini cu posturi lipsă, care așteaptă repunerea acestora în funcțiune;
- r — numărul de operatori pe schimb;
- z — numărul de operatori care nu vor fi ocupați în unitatea de timp;
- m — numărul de mașini aflat în exploatare;
- v — numărul de mașini găsite în repunerea posturilor în funcțiune.

La valorile n, u, și v, care sînt influențate de numărul de operatori se va adăuga indicile r, rezultînd:

$$n_r = u_r + v_r \tag{20}$$

Aceste valori se calculează cu ajutorul următoarelor formule:

$$n_r = \sum_{k=1}^{m} KP_k \tag{21}$$

în care P_k reprezintă probabilitatea ca într-o unitate de timp k mașini să nu funcționeze cu toate posturile.

Valoarea lui P_k să determină cu ajutorul relațiilor;

$$P_k = C_m^k \cdot a^k \cdot P_0 \quad \text{cînd } 1 \leqslant K \leqslant r \tag{22}$$

$$P_k = \frac{A_k^{k-r} \cdot C_m^k \cdot a^k \cdot P_0}{r^{k-r}} \text{ cînd } r < K \leqslant m \tag{23}$$

în care:

P_0 este probabilitatea ca nici o mașină să nu aibă posturi lipsă într-o unitate de timp;

a — raportul dintre probabilitatea (1) de rupere a firelor unei mașini într-o unitate de timp și probabilitatea (d) ca în cazul unei mașini care se află în repunere a posturilor lipsă la începutul unității de timp să se repună acestea în funcțiune înainte de sfîrșitul acestei unități, deci $a = \frac{1}{d}$.

Valoarea lui P_0 se calculează pe baza următoarei relații:

cunoscînd proprietatea că $\sum_{k=0}^{m} P_k = 1$

$$P_0 = \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^{r} C_m^k \cdot a^k + \sum_{k=r+1}^{m} \frac{A_k^{k-r} C_m^k \cdot a^k}{r^{k-r}}} \tag{24}$$

Fiind însă vorba de mai multe mașini, apare necesar calculul valorilor lui P_k pentru fiecare dintre cele m mașini, necesitînd un calcul destul de voluminos. În această situație se expune o variantă mai simplă de calcul.

Considerînd că a este cunoscut, se fac următoarele notări:

$$\beta_k = C_m^k \cdot a^k$$

cînd: $1 \leqslant K \leqslant r$ (25)

$$\beta_k = \frac{A_k^{k-r} \cdot C_m^k \cdot a^k}{r^{k-r}}$$

cînd: $r < K \leqslant m$ (26)

$$\varphi_k = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} \quad \beta_k = \beta_{k-1} \cdot \varphi_k \tag{27}$$

Introducînd notațiile menționate în relațiile (22) și (23) rezultă că mărimea P poate fi determinată din următoarea relație:

$$P_k = \beta_k \cdot P_0 \cdot \tag{28}$$

De asemenea, prin introducerea notațiilor β_k și φ_k în relația (24) rezultă mărimea P_0:

$$P_0 = \frac{1}{1 + \sum_{k=1}^{r} \beta_k + \sum_{k=r+1}^{m} \beta_k} \tag{29}$$

Pentru folosirea relațiilor (28) și (29) este necesară determinarea în prealabil a valorii lui β_k ea determinîndu-se din cea precedentă β_{k-1} cu ajutorul lui φ_k folosind relația (27).

La stabilirea mărimii φ_k se deosebesc două cazuri:

1 — cînd: $1 \leqslant K \leqslant r$

2 — cînd: $r < K \leqslant m$.

În cazul 1, cînd $1 \leqslant k \leqslant r$:

$$\varphi_k = \frac{C_m^k \cdot a^k}{C_m^{k-1} \cdot a^{k-1}} = \frac{C_m^k}{C_m^{k-1}} \cdot a^k \tag{30}$$

Efectuînd calculele necesare și simplificînd rezultă:

$$\varphi_k = \frac{m - K + 1}{K} \cdot a \tag{31}$$

În cazul 2, cînd $r < k \leqslant m$:

$$\varphi_k = \frac{\dfrac{A_k^{k-r} \cdot C_m^k \cdot a^k}{r^{k-r}}}{\dfrac{A_{k-1}^{k-r-1} \cdot C_m^{k-1} \cdot a^{k+1}}{r^{k-r-1}}} = \frac{A_k^{k-r} \cdot C_m^k \cdot a^k}{A_{k-r}^{k-r-1} \cdot C_m^{k-1} \cdot r} \tag{32}$$

Efectuînd calculele și simplificînd se obține relația:

$$\varphi_k = \frac{m - k + 1}{r} \cdot a \tag{33}$$

S-a notat $m' = m + 1$ și ca urmare relațiile (32) și (33) devin:

$$\varphi_k = \frac{m' - k}{k} \cdot a \tag{34}$$

cînd $1 \leqslant k \leqslant r$;

$$\varphi_k = \frac{m' - k}{r} \cdot a \tag{35}$$

cînd $r < k \leqslant m$

Se constată că folosind notațiile β_k și φ_k calculul este mai simplificat, nemaifiind necesar să se calculeze relații destul de complicate, ca cele de forma (22), (23) și (24).

Pentru calcularea valorilor n_r și z_r trebuie însă determinată valoarea lui $\bar{a}$, considerată cunoscută. Pentru aceasta este necesar să se măsoare probabilitățile de nefuncționare a mașinilor cu toate posturile, folosindu-se ca metodă de măsurare, așa după cum s-a menționat, observarea instantanee.

În acest scop, în exemplul prezentat în cele ce urmează s-au efectuat 160 de treceri pentru 12 mașini de cablat fir cord, înregistrîndu-se la fiecare trecere numărul de mașini găsite cu posturi (fire) lipsă, apoi s-au centralizat rezultatele obținute din fișele zilnice într-o fișe centralizatoare.

Fiecare trecere reprezintă un caz pentru un anumit P_k. Centralizînd toate cele 12 valori ale lui P_k, rezultă pentru fiecare P_k un număr de T_k de cazuri.

Valorile lui P_k pentru cazul nostru ($r = 12$) se obțin pe baza proprietății (5) cu ajutorul relației:

$$P_k = \frac{T_k}{\sum_{k=0}^{m_1} T_k} \tag{36}$$

Cu ajutorul lui P_k obținut se calculează valoarea medie ($\bar{a}$) astfel:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{k=0}^{m_1} a_k \cdot P_k}{\sum_{k=0}^{m_1} P_k} \tag{37}$$

valorile lui a_k se obțin cu ajutorul relațiilor:

$$a_k = \frac{K \cdot \varphi_k}{m' - k} \tag{38}$$

cînd $1 \leqslant k \leqslant r$;

$$a_k = \frac{r \cdot \varphi_k}{m' - k} \tag{39}$$

cînd $r < k \leqslant m$.

În relațiile (38) și (39) valoarea φ_k se exprimă în funcție de P_k, utilizînd relațiile (27) și (28), astfel:

$$\varphi_k = \frac{\beta_k}{\beta_{k-1}} = \frac{P_k}{P_{k-1}}$$

Deoarece în relația de determinare a lui $\bar{a}$ este inclusă și valoarea lui a_0, care nu poate fi obținută din relația (38), se utilizează următoarea aproximație:

$$a_0 \simeq \bar{a}$$

Folosind această aproximație relația (37) devine:

$$\bar{a} = \frac{\sum_{k=1}^{m_1} a^k \cdot P_k}{1 - P_o}$$

Prelucrînd matematic cu ajutorul relațiilor menționate rezultatele obținute din măsurători, au rezultat următoarele valori ale lui n_r, u_r, și z_r astfel:

cînd $r = 6$, $n_6 = 6{,}415$, $U_6 = 1{,}020$, $Z_6 = 0{,}620$
cînd $r = n_7 = 5{,}980$, $U_7 = 0{,}323$, $Z_7 = 1{,}343$
cînd $r = 8$, $n_8 = 5{,}931$, $U_8 = 0{,}116$, $Z_8 = 2{,}185$

Pentru alegerea variantei optime se face analiza cheltuielilor de producție și a beneficiului net obținut, stabilindu-se astfel, cu care dintre cele trei variante, adică $r = 6$, $r = 7$, $r = 8$, intreprinderea poate suporta minimum de cheltuieli pentru deservirea celor 12 mașini de cablare:

Se notează cu:

S — salariu mediu zilnic al unui operator;

b — beneficiul mediu net pe care îl poate aduce o mașină întreprinderii pe schimb.

Se pune condiția ca suma rezultată din fondul mediu de salarii plătit celor r operatori și beneficiul mediu net pe care intreprinderea îl pierde din cauza celor n mașini care lucrează cu posturi lipsă să fie minimă, adică:

$$C_r = S_r + bn_{.r} = C_{.min.}$$

În exemplul nostru salariul mediu pe schimb al unei operatoare este de 30 lei, iar beneficiul net pe care îl poate aduce o mașină cu posturi lipsă, dacă ar avea numărul de posturi complete, este de 200 lei, rezultînd următoarea situație:

$C_6 = (6 \times 30) + (6{,}415 \times 200) = 1\,463$
$C_7 = (7 \times 30) + (5{,}980 \times 200) = 1\,406$
$C_8 = (8 \times 30) + (5{,}935 \times 200) = 1\,426$
$C_{min} = 1\,406$ lei,

deci, varianta optimă pentru intreprindere este cea în care se folosește o formație de 7 operatoare schimb pentru deservirea celor 12 mașini.

Teoria firelor de așteptare poate fi aplicată și pentru stabilirea numărului optim de lăcătuși de întreținere. Pentru alegerea variantei optime se face în acest caz analiza pierderilor de producție și a beneficiului net care poate fi pierdut, datorate staționărilor mașinilor care așteaptă intervenția acestor lăcătuși și a salariului plătit celor r lăcătuși.

Prelucrînd matematic elementele obținute din observări cu ajutorul metodei menționate, au rezultat următoarele valori ale lui n_r, u_r și z_r.

Cînd $r = 2$, $n_2 = 6{,}40$, $U_2 = 4{,}47$, $z_2 = 0{,}083$
$r = 3$, $n_3 = 3{,}57$, $U_3 = 1{,}18$, $z_3 = 0{,}610$
$r = 4$, $n_4 = 2{,}44$, $U_4 = 0{,}16$, $z_4 = 1{,}740$
$r = 5$, $n_5 = 2{,}56$, $U_5 = 0{,}05$, $z_5 = 2{,}530$

Aplicînd același sistem de calcul pentru stabilirea situației optime se ajunge la următoarele concluzii:

Considerînd că salariul mediu al unui lăcătuș pe lună (S) este de 1 000 lei, iar beneficiul mediu net pe care poate să-l aducă o mașină întreprinderii este de 1 200 lei/lună, rezultă următoarele variante:

$C_2 = (2 \times 1\,000) + (6{,}40 \times 1\,200) = 9\,680$
$C_3 = (3 \times 1\,000) + (3{,}57 \times 1\,200) = 7\,284$
$C_4 = (4 \times 1\,000) + (2{,}44 \times 1\,200) = 6\,928$
$C_5 = (5 \times 1\,000) + (2{,}56 \times 1\,200) = 8\,072$

Deci varianta cu 4 lăcătuși este cea mai economică pentru întreprindere.

Exemplele prezentate, în ceea ce privește folosirea cercetării operaționale în calculele de optimizare, nu epuizează însă domeniile în care pot fi aplicate.

Bibliografie

1. Closhey, J. F. Mc. și Coppinger, J. M. „Operations Research for MANACAEMENT" 2, 1956.
2. Crommelin, C. D. Delay Probability Formular when the Holding Times ore Constant, 25, apr. 1932, p. 41.
3. * * * CAIET SELECTIV C.S.M.S. nr. 4, 1966.

W. Kraft

ELEMENTE DE ANALIZĂ PRIVIND UTILIZAREA RESURSELOR ÎNTREPRINDERII CHIMICE

Dezvoltarea într-un ritm susţinut a ramurii industriei chimice (şi mai ales a subramurilor ei moderne), este fundamentată prin potenţialul de care dispune această ramură a industriei în vederea valorificării complexe, superioare a resurselor naturale şi obţinerii unei game largi de produse diferenţiate, corespunzător nevoilor mereu crescînde ale industriei bunurilor de consum, cerinţelor dezvoltării producţiei agricole, producţiei ramurilor: industriei constructoare de maşini, materialelor de construcţii etc. Dezvoltarea sistematică a ramurii industriei noastre chimice, în ansamblul dezvoltării armonioase a economiei naţionale, constituie, cum se ştie, un obiectiv principal al politice economice a Partidului nostru şi este menită să sporească, să diversifice baza tehnică-materială a aprovizionării tuturor celorlalte sectoare ale economiei, să contribuie simţitor la creşterea producţiei agricole.

Pentru realizarea importantelor sarcini ce revin ramurii chimiei în ansamblu, în cadrul întreprinderilor subordonate (profilate ca unităţi tehnico-productive puternice în cadrul diferitelor subramuri şi dotate cu mijloace perfecţionate), se desfăşoară o activitate complexă; această activitate este menită să asigure rezolvarea, în cele mai bune condiţii, a multiplelor probleme legate de desfăşurarea şi realizarea producţiei (de aprovizionare-depozitare a diferitelor materiale, de fabricaţie a produselor, de desfacere-livrare a producţiei, dacă ar fi să se menţioneze numai principalele procese).

În cadrul fiecărei întreprinderi, eforturile depuse de colectivul de muncă sînt îndreptate permanent în direcţia obţinerii unor rezultate superioare în utilizarea diferitelor mijloace (fonduri cu care au fost dotate secţiile întreprinderii), precum şi a forţei de muncă (personalul din secţii şi servicii). Considerînd că în decursul unei perioade, în anumite condiţii ale activităţii desfăşurate, resursele materiale (fonduri fixe dar şi fonduri circulante), precum şi cele de forţe de muncă, constituie volumul de mijloace şi forţe de care poate dispune întreprinderea chimică, sarcina principală a conducerii şi organizării producţiei, la diferite niveluri în cadrul întreprinderii, constă în asigurarea atingerii eficienţei maxime în utilizarea tuturor acestor resurse.

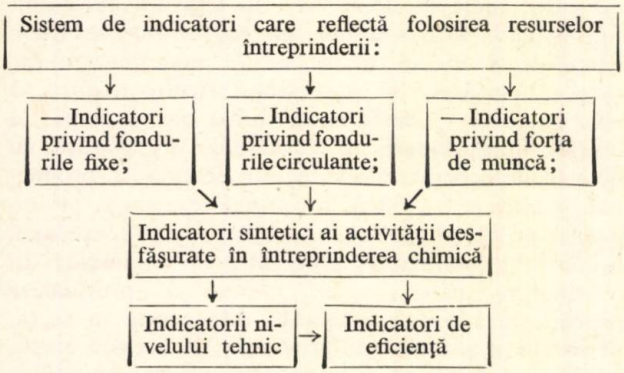
Pentru a răspunde cerinţelor actuale ale organizării activităţii productive, în cadrul fiecărei perioade de activitate, în întreprinderea chimică este necesar să se desfăşoare analize complexe, care să stea la baza deciziilor luate de conducere, în legătură cu condiţiile în care pot, şi trebuie, să fie utilizate resursele materiale şi umane (în funcţie de anumite rezultate care se urmăresc să se obţină). Aceste analize se elaborează şi se desfăşoară, într-o primă etapă, la nivelul întreprinderii în ansamblu, în legătură cu obiectivele generale ale activităţii economico-productive, pentru a se putea direcţiona rezolvarea principalelor probleme (de organizare, coordonare, execuţie, urmărire şi control al procesului în ansamblu). În continuare, analiza iniţiată trebuie să aprofundeze problemele specifice activităţii desfăşurate în secţii, pe instalaţii şi locuri de producţie; în această etapă, analiza se detaliază şi se poartă asupra condiţiilor funcţionării fiecărui utilaj, pentru fiecare proces de fabricaţie, de-a lungul fazelor tehnologice, cuprinzînd treptat aspectele desfăşurării întregului proces de producţie.

Pe baza analizei tehnico-economice desfăşurate, se pot evidenţia factorii care influenţează în mod direct sau indirect asupra mărimii rezultatelor obţinute, se poate reliefa raportul de cauzalitate dintre anumite fenomene, cu alte cuvinte se pot descoperi cauzele determinante ale anumitor efecte economice şi, bineînţeles, deficienţele existente în anumite direcţii ale activităţii; prin aceasta se reliefează, implicit, şi volumul rezervelor interne existente în direcţia folosirii diferitelor resurse (utilajul, materialelor etc.) şi se orientează măsurile care trebuie luate în vederea mobilizării acestor rezerve.

În cadrul întreprinderilor chimice, rezultatele obţinute în activitatea desfăşurată în decursul unei perioade, se concretizează în mărimea anumitor indicatori; aceşti indicatori pot reliefa fie în mod direct (de ex. prin volumul producţiei, calitatea produselor etc.), fie în mod indirect (de ex. prin rotaţia mijloacelor circulante etc.) aspectele multilaterale ale acestei activităţi; unii dintre indicatori pot reliefa aceste aspecte în mod parţial (de ex. prin gradul de utilizare intensivă sau extensivă atins de instalaţii etc.), iar alţii în mod integral (de ex. prin gradul de utilizare a capacităţii de producţie a instalaţiilor etc.) ş.a.m.d. Mărimea indicatorilor citaţi, caracterizează condiţiile în care se desfăşoară activitatea productivă (sub aspectele ei: tehnic şi economic), iar în sistemul de conducere a activităţii tuturor întreprinderilor industriale, propriu economiei

noastre, aceşti indicatori servesc atît în planificarea cît şi în urmărirea şi controlul activităţii desfăşurate în decursul unei perioade.

În aceste condiţii şi, corespunzător cerinţelor etapei actuale, întreaga analiză menită să eşafodeze deciziile conducerii operative şi previzionale privind activitatea întreprinderii chimice, trebuie să se bazeze pe un instrumentaj adecuat, eficient, cu ajutorul căruia să se caracterizeze în decursul fiecărei perioade nivelul atins în cadrul întreprinderii, în folosirea diferitelor resurse din dotaţie; acest instrumentaj trebuie să concretizeze în mărimea indicatorilor folosiţi, cele mai importante aspecte ale organizării procesului de producţie şi de muncă desfăşurat în cadrul întreprinderii, ca rezultat al introducerii sistematice a tehnicii noi. Schematic, prin conţinutul lor, aceşti indicatori se grupează şi se includ în următorul sistem:



Conţinutul principalelor grupe de indicatori, prin care trebuie să se caracterizeze nivelul atins în folosirea resurselor întreprinderii, se concretizează în următoarele:

A. **Indicatorii privind fondurile fixe:**

a. *Indicatori de utilizare:*

— gradul de utilizare a capacităţii de producţie. (fie cea proiectată, fie cea efectivă, calculată la un moment dat);

— gradul de utilizare a suprafeţelor de producţie;

B. **Indicatorii privind fondurile circulante:**

a. *Indicatori de utilizare:*

— consumul specific de materii prime, materiale de bază, combustibil, energie etc.;

— coeficientul de extracţie, de dezagregare, conversie etc. (specific procesului tehnologic respectiv);

— gradul de valorificare a materiilor prime (pentru procese complexe de fabricaţie).

b. *Indicatori de rotaţie:*

— normativul de stocare a mijloacelor circulante, precum şi gradul de îndeplinire a acestuia;

— rotaţia stocurilor de materiale.

C. **Indicatorii privind forţa de muncă:**

— productivitatea muncii;

— gradul de normare a proceselor de muncă, precum şi de îndeplinire a normelor;

— gradul de calificare (calculat pe baza unei medii ponderate), precum şi de salarizare, al muncitorilor;

— indici de coordonare a numărului de personal.

D. **Indicatori sintetici:**

a. *Indicatori ai nivelului tehnic:*

— gradul de complexitate al întreprinderii;

— gradul de înzestrare cu fonduri fixe;

— gradul de mecanizare sau automatizare;

— gradul de înzestrare energetică a muncii.

b. *Indicatori de eficienţă:*

— indicatorul producţiei pentru export (calculat prin ponderea valorică a acesteia);

— indicatori de calitate ai producţiei (reliefaţi prin coeficientul mediu calculat, sau prin ponderea producţiei de calitate superioară);

— indicatori valorici: direcţi, şi anume: cheltuieli de producţie la 1 000 lei producţie marfă; preţul de cost pe produs; rentabilitate;

— indicatori valorici derivaţi, şi anume: valoarea producţiei globale la 1 000 lei fonduri fixe, sau la 1 000 lei mijloace circulante.

În condiţiile efectuării unei analize multilaterale asupra nivelului atins în întreprindere în direcţia utilizării resurselor materiale şi de forţe de muncă, studiul elaborat se axează după cum s-a arătat pe un sistem relativ redus de indicatori. Prin comparaţia sistematică a mărimii acestor indicatori, atinsă în cadrul întreprinderii atît în timp (de-a lungul unei perioade de activitate) cît şi în spaţiu (pe secţii, pentru utilaje similare), pe procese şi instalaţii specifice fabricaţiei fiecărui produs, se pot evidenţia şi dimensiona rezervele interne existente; aceste rezerve se pot profila mai amplu, pe baza comparaţiei mărimii indicatorilor atinşi în întreprindere, cu nivelurile atinse de întreprinderile fruntaşe, cu profil similar (sau chiar de întreprinderile din străinătate). Prin concluziile care se formulează în cadrul studiului comparativ există posibilitatea să se fundamenteze şi să se direcţioneze măsurile tehnico-organizatorice menite să mobilizeze rezervele evidenţiate în calcul, în utilizarea resurselor materiale şi umane (şi să se elimine deficienţele ivite, să se asimileze experienţa înaintată, ş.a.m.d.). Totodată aceste concluzii trebuie să reliefeze şi eficienţa economică a măsurilor preconizate în sensul arătat, finalizînd, prin aceasta, însăşi studiul elaborat.

În întreprinderi, preocupările colectivului de muncă în legătură cu ridicarea continuă a nivelului calitativ al activităţii desfăşurate, pot să vizeze în mod diferenţiat aspectele îmbunătăţirii utilizării resurselor; rezultatele obţinute în acest sens se reflectă şi se concretizează în eficienţa economică superioară atinsă, datorită unor factori principali cum sînt:

— îmbunătăţirea utilizării capacităţii de producţie a instalaţiilor;

— îmbunătăţirea consumurilor specifice de materiale;

— creşterea productivităţii muncii, reducerea preţului de cost, ş.a.m.d.

a. În cadrul studiului elaborat, îmbunătăţirea utilizării capacităţii de producţie în decursul unei

perioade, se reflectă imediat și nemijlocit în creșterea sistematică a volumului fizic (și valoric totodată) al producției întreprinderii. Gradul de eficiență atins în această direcție (ε_P, în mărime relativă) reiese ca un indicator integral, condiționat în calcul de gradul de utilizare a capacității de producție (γ), precum și de mărimea rezervelor interne totale (ρ_t, în mărime relativă) evidențiate în cadrul determinărilor și existente atît în utilizarea intensivă (ρ_i) cît și cea extensivă (ρ_e) a instalațiilor, conform relațiilor:

$$\rho_t = \frac{Q-P}{Q} = \frac{\Delta P}{Q} = \ldots = 1-\gamma = \ldots = \rho_i + \rho_e + \rho_i \cdot \rho_e,$$

$$\varepsilon_P = \frac{\Delta P}{P} = \ldots = \frac{\rho_t}{\gamma} = \frac{1}{\gamma} - 1,$$

în care:

P este producția efectiv obținută;
Q — capacitatea de producție calculată;
Δ_P — sporul de producție.

Exemplu: pentru o instalație de fabricație a îngrășămintelor chimice, se cunosc în decursul unei perioade următoarele:

— productivitatea medie obținută de instalație, în utilizarea intensivă: 0,8 t produs/m³ · 24 h ($\bar{N}_i$); productivitatea maximă calculată, reprezintă 0,9 t produs/m³ · 24 h (N_{ti}, norma tehnică intensivă);

— fondul de timp efectiv atins în funcționarea instalației: 320 zile, în decursul unui an ($\bar{N}_e$); fondul de timp optim disponibil, stabilit pentru utilizarea extensivă a instalației reprezintă 350 zile/an (N_{te}, norma tehnică extensivă).

Cu ajutorul acestor elemente de calcul se poate evidenția și dimensiona mărimea rezervelor existente în utilizarea capacității de producție a instalației, și anume:

— rezerve existente în utilizarea intensivă:

$$\rho_i = 1 - \frac{\bar{N}_i}{N_{ti}} = \ldots = 0{,}111.$$

— rezerve existente în utilizarea extensivă:

$$\rho_e = 1 - \frac{\bar{N}_e}{N_{te}} = \ldots = 0{,}086.$$

Rezervele interne totale existente în folosirea utilajului rezultă:

$$\rho_t = \ldots = \rho_i + \rho_e + \rho_i \cdot \rho_e = \ldots = 0{,}206; \ (20{,}6\%)$$

Pe baza măsurilor tehnico-organizatorice care se propun în mod diferențiat în vederea utilizării rezervelor evidențiate în calcul, se poate atinge un important spor al producției, ceea ce reflectă eficiența atinsă în această direcție, și anume: $\varepsilon_P = \frac{\Delta P}{P} = \ldots =$

$$= \frac{0{,}206}{0{,}794} = 0{,}258; \ (25{,}8\%).$$

Așa cum se poate observa din exemplul dat, prin mobilizarea rezervelor existente în utilizarea capacității de producție (cu ajutorul măsurilor menite, tocmai, să îmbunătățească utilizarea intensivă și extensivă), se poate atinge o eficiență deosebită în folosirea utilajului, întrucît în perspectiva apropriată, volumul (și valoarea) producției poate crește cu circa 1/4 față de nivelul actual, fără a recurge la investiții suplimentare (pentru a obține acest spor de producție, ar fi fost necesare investiții reprezentînd circa 1/4 din valoarea instalațiilor în funcțiune).

b. În cadrul aceluiași studiu elaborat, aspectele îmbunătățirii utilizării materiilor prime, materialelor de bază, combustibilului etc. în procesul producției, se reflectă nemijlocit în reducerea nivelului consumurilor specifice (și implicit al cheltuielilor ocazionate de aprovizionarea cu materialele necesare producției). Gradul de eficiență atins în această direcție (ε_m, în mărime relativă), reiese condiționat în calcul, de mărimea consumurilor specifice comparate (nivel mediu — $\bar{c}_s$ — comparat sistematic cu cel minim posibil, $c_{s_{min}}$), precum și a rezervelor interne existente (ρ_{cs}), în utilizarea fiecărui material, conform relației:

$$\varepsilon_m = \frac{\bar{c}_s - c_{s_{min}}}{\bar{c}_s} = \left(\frac{\Delta c_s}{\bar{c}_s}\right) = \ldots = \frac{\rho c_s}{\bar{c}_s}$$

Pe această bază, se poate aprecia volumul economiilor care se pot realiza datorită utilizării cu o eficiență superioară, a diferitelor materiale în procesul de fabricație și anume:

— cantitativ: economia de material pe unitatea de produs: $\varepsilon_m = \delta c_s$; (sau în mărime absolută, Δc_s); economia de material pentru întreaga producție: $\varepsilon_M = \Delta c_s \cdot P$.

— valoric: (pe baza prețurilor de achiziție, p_a): $\varepsilon_{mv} = \Delta c_s \cdot p_a$; $\varepsilon_{MV} = \Delta c_s \cdot P \cdot p_a$ (în care P reprezintă volumul fizic al producției obținute).

Exemplu: în urma studiului comparativ elaborat asupra fabricației sulfatului de amoniu, în cadrul unei instalații avînd o producție de 15 000 t/an, se preconizează aplicarea unor măsuri care să permită reducerea consumurilor de materii prime, semifabricate, energie, ș.a. (tabela 1).

Tabela 1

Materiale:	c_s	ECONOMII LA MATERIALE			
		pe t produs	total	p_a	lei/an
— acid sulfuric	0,95 t/t	22 kg	230 t/an	700 lei/t	231 000
— amoniac	0,38 t/t	34 kg	510 t/an	1 345 lei/t	683 560
— energie electrică	120 kWh/t	28 kWh	420 MWh/an	288,3 lei/MWh	124 238
— abur	8,1 Gcal/t	1,5 Gcal	22 500 Gcal/an	48,3 lei/Gcal	1 080 420
— apă	190 m³/t	21 m³	31 500 m³/an	0,34 lei/m³	10 738
			Total economii ce se pot obține		2 129 756 lei/an

Așa cum se poate observa din tabela 1, prin îmbunătățirea folosirii resurselor de materiale (pe baza mobilizării rezervelor interne existente în utilizarea materiilor prime, semifabricatelor, ș.a. în procesul de fabricație), se poate atinge o eficiență deosebită, concretizată în volumul important de economii de materiale; aceasta reliefează însăși eficiența economică a aplicării măsurilor tehnico-organizatorice și formulează finalitatea studiului elaborat.

c. În continuare, în cadrul studiului elaborat, aspectele complexe ale îmbunătățirii utilizării resurselor întreprinderii chimice, trebuie să sintetizeze și să caracterizeze gradul de economisire a muncii vii și materializate, în condițiile activității desfășurate în legătură cu fabricația fiecărui produs, în secțiile întreprinderii.

Analizînd nivelul, precum și componentele prețului de cost al produselor chimice, se poate observa că rezultatele eforturilor depuse în direcția utilizării mai eficiente a resurselor încredințate, se sintetizează în reducerea nivelului costurilor de producție; acest indicator reliefează și înglobează desigur influența mai multor factori (precizați în continuare în ordinea importanței cheltuielilor și conform specificului activității întreprinderii chimice) și anume:

— reducerea consumurilor specifice (ε_m, urmărit prin indicatorul de eficiență), privind materiile prime, semifabricate, combustibil, energie electrică etc. (și eventual, reducerea prețului de achiziție a acestor materiale, δ_{pa});

— creșterea productivității muncii (δ_W, corelată judicios cu creșterea sistematică a salariului mediu, $\delta_{\bar{s}}$);

— îmbunătățirea gradului de utilizare a capacității de producție (urmărit prin indicatorul de eficiență, ε_P), în condițiile menținerii unor cheltuieli de producție la același nivel ($\delta_C \cong 1$), ș.a.m.d.

Pe baza elementelor evidențiate pînă aci în calcul (prin aspectele parțiale de eficiență reliefate), reducerea prețului de cost (δ_p) al produselor chimice apare condiționată de factorii citați, conform următoarelor relații:

$$\delta_p = \delta_p' + \delta_p'' + \delta_p'''$$

$$\delta_p' = (\varepsilon_m \cdot \delta_{pa}) \cdot \gamma_{CM}; \qquad \delta_p'' = \left(\frac{\delta_{\bar{s}}}{\delta_W} - 1\right) \cdot \gamma_{CS};$$

$$\delta_p''' = \left(\frac{\delta_c}{\varepsilon_p} - 1\right) \cdot \gamma_{CF},$$

în care:

γ reprezintă greutatea specifică a cheltuielilor de producție;

γ_{CM} — cheltueli cu materialele;

γ_{CS} — cheltueli cu salariile;

γ_{CF} — cu cheltuielile convențional constante.

Exemplu: în fabricația unui colorant, al cărui preț de cost atinge în prezent 14 500 lei/t, în urma studiului temeinic al procesului producției, se propun unele îmbunătățiri privind desfășurarea procesului tehnologic, aparatura folosită, ș.a.; aplicarea măsurilor necesare, permite să se obțină o eficiență sporită în utilizarea resurselor întreprinderii, ceea ce se reliefează și se concretizează prin următoarele:

— se poate îmbunătăți utilizarea capacității de producție, permițînd sporirea volumului fizic (și valoric) al producției la 120% (ε_P);

— se pot reduce consumurile specifice de materii prime și materiale de bază cu 10% (ε_m);

— se poate obține creșterea productivității muncii la 125% (δ_W, corelată judicios cu sporirea salariului mediu la 110%, $\delta_{\bar{s}}$);

În prețul de cost al producției, cheltuielile cu materialele directe reprezintă 54% (γ_{CM}), cele cu salariile directe 18% (γ_{CS}), alte cheltuieli 30% (γ_{CF}). În aceste condiții, ținînd seama de relațiile subliniate mai sus, eficiența economică a îmbunătățirii resurselor întreprinderii, se reflectă sintetic în reducerea prețului de cost al produsului (δ_p), ce poate fi obținută și anume: (determinată diferențiat pe factori).

$$\delta_p = \delta_p' + \delta_p'' + \delta_p''' = \left(-\frac{10}{100}\right) \cdot 54 +$$

$$+ \left(\frac{110/100}{125/100} - 1\right) \cdot 18 + \left(\frac{100}{120/100} - 1\right) \cdot 30 =$$

$$= (-5{,}5\%) + (-1{,}9\%) + (-3{,}8\%) = -11{,}2\%.$$

Pe tona de produs, reducerea prețului de cost reprezintă un volum important de economii obținute asupra cheltuielilor de fabricație și anume:

$$\Delta_p = (-11{,}2\%) \cdot 14\,500 = 1\,686 \text{ lei/t produs}$$

În cadrul acestor determinări de eficiența economică complexă, legate de posibilitățile de îmbunătățire a folosirii resurselor (și implicit de măsurile tehnico-organizatorice preconizate în vederea mobilizării rezervelor interne evidențiate în calcul), trebuie amintit că aprecierea volumului de economii ($\Delta_C = \Delta_{p \cdot P}$), servește pentru a stabili chiar apriori termenul (timpul) de recuperare (τ) a cheltuielilor ocazionate de investițiile suplimentare (*Is*) necesare mecanizării, modernizării etc.), determinat pe baza relației:

$$\tau = \frac{I_s}{\Delta_{p \cdot P}} = \frac{I_s}{\Delta C}$$

Exemplu: în urma studiului elaborat asupra condițiilor folosirii instalației de fabricație a sulfatului de amoniu, se preconizează introducerea unor dispozitive pentru mecanizare, a unor utilaje menite să completeze instalația, a unor aparate de măsură și control, ș.a., al căror cost total se ridică la 1 286 900 lei (conform devizului întocmit); pe baza aprecierilor făcute, cheltuielile suplimentare (cu energia electrică, întreținere etc.) care survin în aceste condiții, reprezintă 278 400 lei/an. Eficiența economică a îmbunătățirilor preconizate în legătură cu folosirea resurselor întreprinderii, precum și a măsurilor aplicate, se finalizează ținînd seama de volumul economiilor care se obțin prin reducerea cheltuielilor de producție (conform calculelor urmărite, economii obținute de 2 129 756 lei/an) și se concretizează în termenul de recuperare rezultat:

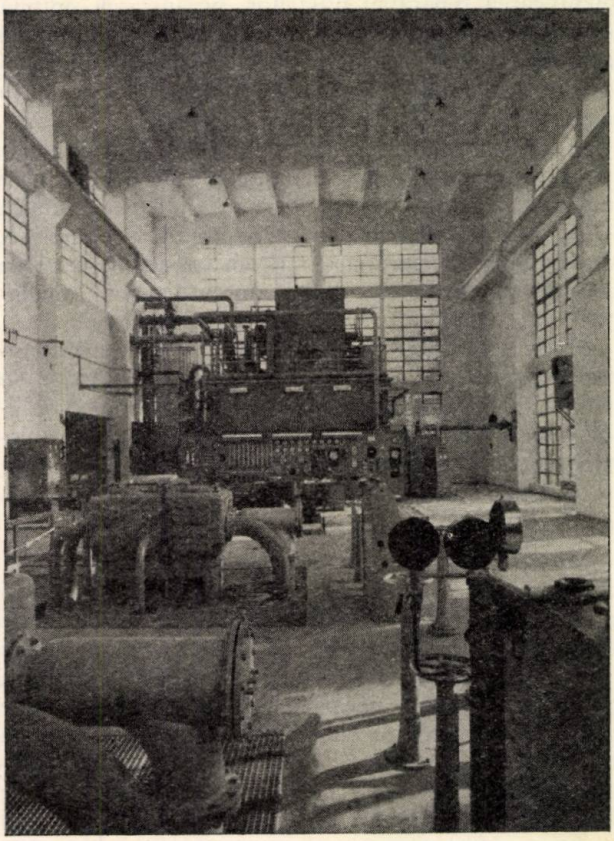
$$\tau = \frac{1\,286\,900 \text{ lei}}{(2\,129\,756 - 278\,400) \text{ lei/an}} = 0{,}7 \text{ ani.}$$

Din cele subliniate pînă aci, rezultă că în etapa actuală, realizarea importantelor sarcini legate de

folosirea cît mai eficientă a resurselor materiale și de forță de muncă în cadrul întreprinderii chimice impune rezolvarea unor probleme complexe și se axează pe analiza temeinică, multilaterală a aspectelor diferențiate ale activității desfășurate în decursul fiecărei perioade; aceste aspecte sînt reliefate și caracterizate cu ajutorul unui sistem de indicatori, ce exprimă nivelul atins în întreprindere (pe procese și instalații de fabricație a fiecărui produs, dar și în activitatea de ansamblu desfășurată), prin conducerea și organizarea în anumite condiții a procesului de producție și de muncă. Concluziile formulate în cadrul acestei analize, trebuie să evidențieze posibilitățile de îmbunătățire a utilizării tuturor resurselor întreprinderii chimice; totodată ele trebuie să reliefeze eficiența care poate fi atinsă în diferite direcții, ținînd seama de mărimea anumitor rezultate obținute, pe baza măsurilor preconizate în vederea mobilizării rezervelor evidențiate în calcul.

În condițiile precizate, elementele reliefate constituie un instrumentaj minimal, util activității desfășurate în fiecare întreprindere chimică, în vederea fundamentării deciziilor luate în conducerea operativă și previzională a procesului de producție și de muncă din secții și întreprindere în ansamblu. În folosirea acestui instrumentaj, trebuie întotdeauna să se pornească de la fundamentarea studiului elaborat cu ajutorul sistemului de indicatori amintit; pe această bază să se analizeze și să se caracterizeze multilateral activitatea desfășurată la diferite niveluri și verigi productive. În continuare, în condițiile desfășurării unui studiu comparativ sistematic (în legătură cu rezultatele obținute), se pot evidenția rezervele interne existente în utilizarea tuturor resurselor întreprinderii. În acest sens, s-au subliniat mai sus principalele aspecte ale eficienței îmbunătățirii utilizării resurselor și — implicit — a măsurilor menite să fundamenteze mobilizarea rezervelor dimensionate în calcul.

Trebuie precizat de asemenea că, în vederea formulării unor decizii optime în conducerea activității economice-productive, fundamentate prin alegerea variantei celei mai eficiente în folosirea resurselor întreprinderii, trebuie să se recurgă la metodele matematice moderne pentru a evidenția corelațiile deseori complexe dintre indicatorii activității desfășurate (și desigur, dintre factorii și parametrii procesului fabricației), pentru a determina modul în care se pot optimiza condițiile desfășurării întregului proces; totodată trebuie să se recurgă la utilizarea unor mijloace de calcul corespunzătoare (de exemplu calculatoare electronice) pentru a asigura prelucrarea volumului important de date și a efectua calculele numeroase impuse de nevoile activității marilor întreprinderi chimice.



Combinatul chimic — Victoria. Instalația de metanol.

C. Ceauşelu

CALCULATOARELE ELECTRONICE DE PROCES ÎN CHIMIE ŞI PETROL

În ultimii 10 ani calculatoarele au început să fie utilizate pentru controlul şi conducerea proceselor industriale, preluînd o mare parte din serviciile personalului de exploatare, efectuînd în acelaş timp o serie de operaţiuni care nu puteau fi executate în timp util şi în întregime de cei care exploatau instalaţia, datorită volumului mare de calcule cerut. Astfel, cu ajutorul calculatoarelor se poate păstra o evidenţă a tuturor valorilor parametrilor doriţi, semnalizînd ieşirea din limită a valorilor lor; se ţine o evidenţă a consumului de materii prime şi a produsului finit, se calculează randamentul unor utilaje sau procese, se calculează preţul de cost al produsului finit, se conduce procesul tehnologic pe baza unui program, căutînd a realiza regimuri optime din punct de vedere economic etc. Putînd lucra cu priorităţi şi avînd capacitatea de a rezolva un volum de probleme mai mare decît cel cerut de instalaţie prin programul principal, calculatorul rezolvă probleme secundare în timpul său „liber" ca de exemplu: calculul salariilor, aprovizionarea şi desfacerea optimă, planificarea reparaţiei utilajelor, organizarea optimă a întreprinderii, cercetarea proceselor, etalonarea periodică a aparatelor din instalaţii în timpul funcţionării, calculul şi evidenţa produselor stocate în rezervoare etc. [1].

Datorită multiplelor posibilităţi şi a avantajelor de ordin economic, tot mai multe sînt uzinele care utilizează calculatoare de proces. Industria chimică şi petrolieră, datorită proceselor continui, complexe, desfăşurate pe suprafeţe mari, cu capacităţi mari de producţie, deţin supremaţia în utilizarea calculatoarelor, comparativ cu celelalte industrii.

În cele ce urmează se încearcă a se face o prezentare sintetică a acestor tipuri de calculatoare în scopul formării unei imagini generale asupra organizării unui calculator, a modului de lucru, a problemelor care le poate rezolva şi a avantajelor economice rezultate.

★

În prezent, pentru procesele industriale, sînt utilizate două tipuri de calculatoare: analogice şi numerice (digitale). Calculatoarele din prima categorie lucrează cu mărimi electrice continue, modelate şi măsurate de circuite sau aparate electrice. Datorită preciziei execuţiei fiecărui element în parte, este firesc ca în final, precizia unui rezultat să depindă de precizia elementelor din circuitele de calcul utilizate. În afară de precizia limitată, aceste calculatoare au capacităţi limitate de lucru, costul lor crescînd mult cînd sînt construite pentru a rezolva probleme complicate. Calculatoarele numerice lucrează cu impulsuri electrice de tipul 1 (curentul trece) sau 0 (curentul nu trece). Pentru a realiza o integrală de suprafaţă, de exemplu, calculatorul descompune suprafaţa de sub curbă în suprafeţe elementare a căror valoare se poate determina prin înmulţirea a 2 dimensiuni; adunînd aceste suprafeţe elementare se obţine valoarea integralei. Calculatorul numeric nu execută decît operaţiuni elementare; pentru o problemă, oricît de complicată ar fi este necesară să se găsească o metodă matematică prin care soluţionarea să se facă prin operaţiuni simple. Calculatorul numeric, lucrînd în sistemul de numeraţie binar (0,1), datorită vitezei mari de calcul (s-a ajuns în prezent la 8—10 mil. adunări pe secundă) poate soluţiona într-un timp foarte scurt probleme foarte complexe.

Sub raportul valoric, se constată că în cazul proceselor în care există peste 100 circuite de reglare, calculatorul numeric devine mai economic decît cel analogic.

Precizia, viteza mare de calcul, capacitatea de a rezolva o varietate de probleme precum şi costul mai redus, în anumite situaţii, a făcut ca în industria chimică şi petrolieră, să se utilizeze pentru conducerea proceselor, în marea majoritate a cazurilor, numai calculatoarele numerice.

Analizîndu-se în mai multe întreprinderi (S.U.A.) investiţia în automatizări, se observă că ea creşte rapid şi continuu, valorile cele mai mari fiind înregistrate în chimie şi petrol (fig. 1).

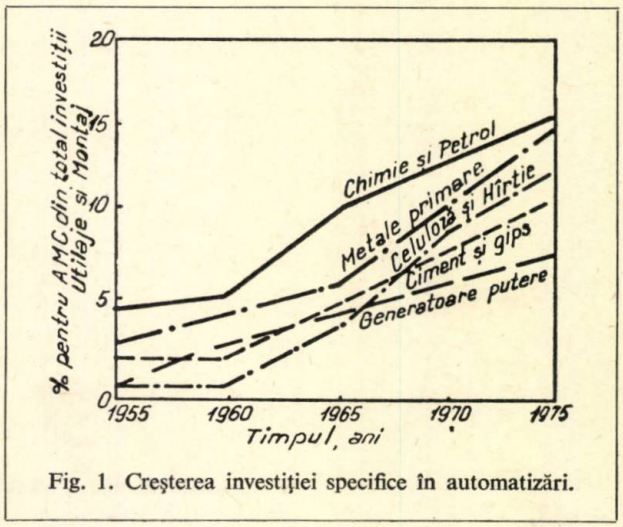


Fig. 1. Creşterea investiţiei specifice în automatizări.

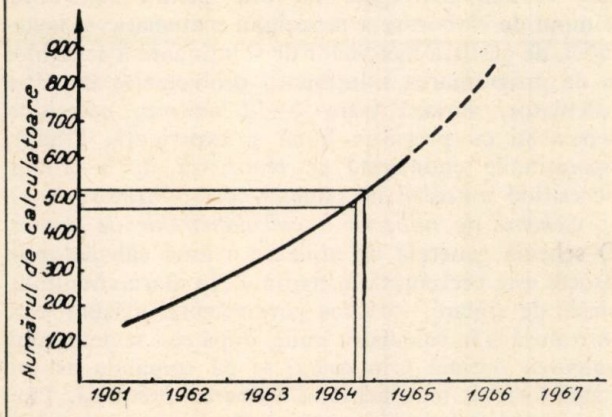


Fig. 2. Tendința evoluției pe scară mondială a sistemelor de calculatoare pentru proces.

Dacă în 1965 automatizarea reprezenta 10% din totalul investiției, în 1975 se estimează la 15%. Este interesant să se sublinieze că în aceste valori au fost incluse cheltuielile legate de introducerea calculatoarelor care, în 1975 se apreciază să se extindă în mai toate uzinele chimice și petroliere [2].

Dinamica utilizării calculatoarelor în industria chimică se poate observa din următoarele date. În 1959 existau în lume 12 calculatoare numerice pentru conducerea proceselor; în 1961 numărul lor a crescut la 205 din care aproximativ 60 erau utilizate în chimie și petrol [3]. În septembrie 1964 existau aproximativ 400 calculatoare de proces din care 120 în petrol și chimie [4]. În diagrama din figura 2 se observă cum a evoluat utilizarea calculatoarelor de proces.

Date mai recente arată că în septembrie 1966 existau în lume 1 325 calculatoare de proces, înregistrîndu-se față de 1965 o creștere de 76%.

Din acestea, 38 de calculatoare lucrau ca DDC (Direct Digital Computer — Calculatoare care lucrează direct asupra ventilelor de reglare). Creșterea înregistrată era de 9 calculatoare pe săptămînă; cu un asemenea ritm urmează să existe în 1970 aproximativ 3 000 calculatoare [5]. Din cele 1 325 de mașini electronice pentru conducerea procesului existau: 761 în S.U.A., 129 în Marea Britanie, 95 în Franța, 71 în Japonia, 24 în Canada, 22 în R. F. a Germaniei și restul în alte țări. Din acestea 336 erau montate în industria chimică și petrolieră, ceea ce reprezintă aproximativ 25% din totalul calculatoarelor.

Utilizarea calculatoarelor modifică complet sistemul de supraveghere și conducere a proceselor. Spre deosebire de regulatoarele clasice, care mențin constantă valoarea impusă a unui parametru, calculatoarele determină tot timpul valorile optime ale parametrului astfel, încît să se obțină, de exemplu, produse cu un preț de cost minim. Acest lucru tentează pe toți producătorii, cu atît mai mult cu cît în toate cazurile, după introducerea unui calculator de proces s-au obținut creșteri ale producției cu 3—6%, citîndu-se cazuri de creșteri pînă la 20%; amortizarea calculatoarelor se face în general între 0,5—3 ani, ajungîndu-se pînă la 5 ani în cazul calculatoarelor care conduc ierarhizat un sistem de fabrici pe o mare platformă.

Utilizarea calculatoarelor este dictată în general de următoarele elemente:

a. Necesități tehnice (siguranța în exploatare, creșterea preciziei de reglare, scurtarea timpilor de oprire—pornire a instalației, reducerea întîrzierilor, înlocuirea omului în instalații cu medii toxice sau în cele care cer eforturi fizice mari sau atenție încordată etc.).

b. Avantaje economice (creșterea producției, scăderea prețului de cost, reducerea stocurilor, calitatea produselor, restrîngerea limitelor de siguranță etc.).

c. Beneficii cu caracter indirect rezultate din cunoașterea mai completă a procesului, îmbunătățirea modelului matematic al instalației, planificarea științifică și operativă a producției.

Calculatoarele pot rezolva o serie de probleme, și anume:

— probleme la care domină caracterul repetitiv;

— probleme care comportă alegerea unei soluții optime din mai multe posibile;

— probleme în timp real.

Calculatoarele care lucrează în „timp real" au particularitatea că soluționează probleme de optimizare a procesului tehnologic, de exemplu, în același timp cu primirea informațiilor. Efectuarea calculelor și luarea măsurilor corespunzătoare în timp util are o mare importanță în cazul conducerii proceselor tehnologice și de aceea toate calculatoarele de proces lucrează în „timp real".

Din scurta prezentare a particularităților legate de folosirea calculatoarelor în industrie se poate constata de ce industria chimică și petrolieră ocupă primul loc în lume în ceea ce privește folosirea mașinilor de calcul. Procesele complicate, continui, cu mari capacități de producție, în care se găsesc mereu condiții grele de lucru pentru om, procese care au cicluri de fabricație, care admit regimuri optime, au o mare interdependență între parametrii funcționali, sînt răspîndite pe suprafețe mari și cuprind nenumărate secții sau fabrici care colaborează la fabricarea procesului final etc. sînt numai unele din motivele care fac din chimie primul beneficiar.

1. Cîteva probleme ale calculatoarelor de proces

Organizarea unui calculator. În figura 3 este prezentată schema bloc a unui calculator de proces

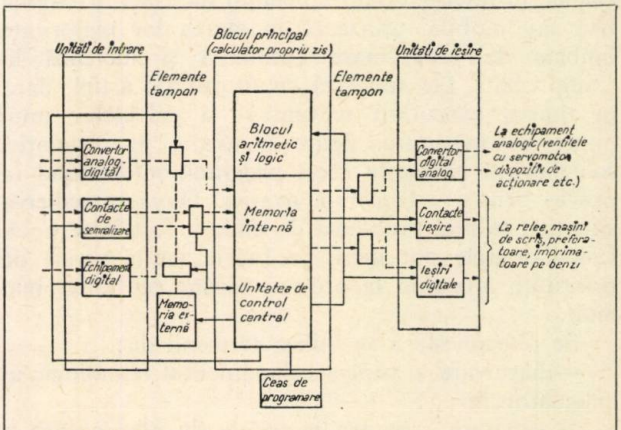


Fig. 3. Schema bloc a calculatorului cu legăturile între blocul principal și elementele periferice: — comenzi; — — — informații.

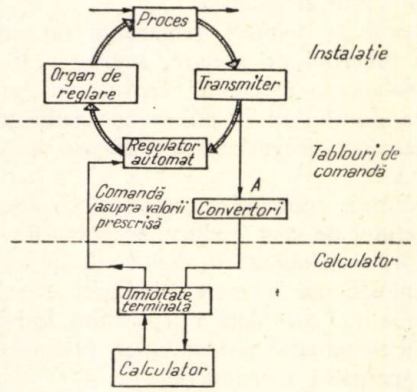


Fig. 4. Schema bloc simplificată a conducerii procesului cu un calculator.

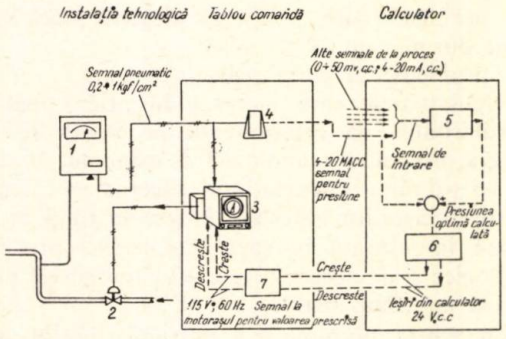


Fig. 5. Schema desfășurată a utilizării unui calculator pentru un circuit de reglare pneumatic:
1 — transmiter pneumatic de presiune; *2* — robinet de reglare; *3* — regulator pneumatic; *4* — convertor pneumatic electric; *5* — program analiză a datelor; *6* — strategia de reglare; *7* — stație de relee.

în care se disting principalele elemente ale calculatorului precum și unitățile de intrare și ieșire care fac legătura între calculator și proces.

Funcțiunile elementelor respective sînt în general cunoscute deoarece, cu mici deosebiri se întîlnesc și la calculatoarele utilizate pentru probleme de cercetare, economice etc. [6, 7, 8].

Calculatoarele de proces, sînt calculatoare specializate, de tip paralel (execută simultan mai multe calcule în diferite compartimente) lucrează în virgulă fixă sau mobilă, utilizează în marea lor majoritate limbaje de programare automată și lucrează în „timp real". Ele lucrează cu priorități; astfel, dacă în timpul executării secvențiale a calculelor unui punct de măsurare, apare o avarie în instalație, calculatorul părăsește acest program, intervenind în proces pentru a face față avariei. După remedierea situației, se reia problema de unde a fost întreruptă. Calculatoarele pot lucra cu foarte multe nivele de priorități, ajungînd la ordinul zecilor sau chiar mai mult.

Se obișnuiește a se utiliza termenii de:

— hardware — pentru echipamentul tehnologic al calculatorului;

— software — pentru metodele de programare și pentru programare.

Din experiența rezultată pînă în prezent se constată că cheltuielile efectuate pentru partea de software sînt aproximativ egale cu cele pentru hardware. Timpul de elaborare a modelului matematic al instalației, de găsire a metodelor de soluționare a ecuațiilor și de programarea soluționării problemelor de către calculator, variază între 4—12 ani/om, necesitînd sepcialiști cu pregătire bună și experiență. Practic, operațiunile enumerate se realizează în 1—2 ani, necesitînd numărul de oameni corespunzător.

Scheme de utilizare a calculatoarelor de proces. O schemă generală de utilizare a unui calculator în proces este prezentată în figura 4. În afara circuitului clasic de reglare, valoarea parametrului măsurat este introdusă și în calculator unde, după ce i se determină valoarea optimă prin calcul se dă comanda asupra regulatorului, modificîndu-i valoarea prescrisă. Pînă la o nouă comandă, regulatorul menține constantă noua valoare optimă a parametrului reglat.

În figura 5 se arată mai în detaliu modul de intervenție al calculatorului asupra unui circuit clasic de reglare. După determinarea valorii optime a parametrului care trebuie reglat, calculatorul comandă un mic micromotor care acționează asupra dispozitivului de fixare a valorii prescrise, avînd astfel pe regulator noua valoare care trebuie să fie menținută constantă.

Se întîlnesc mai frecvent următoarele moduri de utilizare a calculatoarelor de proces:

a. Înregistrarea centralizată a valorilor parametrilor și prelucrarea simplă a informațiilor obținute din instalații (Datalogger, notat D.L.). Este tipul de calculator utilizat des în chimie, care asigură controlul centralizat al parametrilor, putînd face și

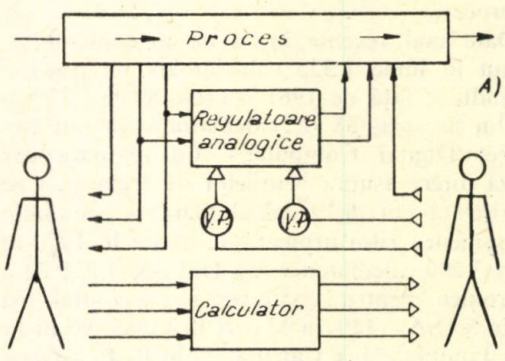


Fig. 6. Calculator montat off-line
vp = valoare prescrisă.

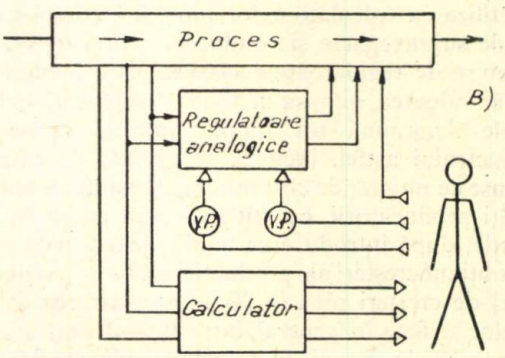


Fig. 7. Calculator montat on-line, open loop.

unele calcule simple de corectare a valorilor măsurate, calcule de bilanțare, randamente etc. Este puțin voluminos, nu prea complicat și deci nici atît de scump.

b. Calculatorul consultant al procesului (off-line), figura 6, nu lucrează în timp real, poate fi montat la distanță de proces putînd servi mai multe instalații. Datele din instalație sînt introduse în calculator de un operator iar valorile optime sînt fixate pe regulatoare tot de operator.

c. Calculator utilizat ca ghid de conducere a procesului (on-line, open-loop), figura 7. În această schemă calculatorul primește informațiile direct de la proces, dar informațiile sînt utilizate în proces prin intermediul operatorului.

d. Calculatorul care comandă direct mărimile de referință a regulatoarelor, conectat în schema cu reacție pozitivă (on-line, closed-loop, feed-forward), figura 8, reprezintă un stadiu superior de utilizare. Calculatorul intervine direct asupra regulatoarelor, eliminînd intervenția omului ca element de legătură. Aceasta este schema cea mai utilizată de calculatoare pentru conducerea proceselor; ea asigură o precizie corespunzătoare și utilă, în special pentru procese rapide. Este absolut necesar a avea un model matematic care să descrie destul de precis procesul.

e. Calculatorul care comandă direct regulatoarele, conectat în schema cu reacție negativă (on-line, closed-loop, feed-back), figura 9, este similar cu precedentul dar primește informațiile de la mărimile de ieșire din proces. Se folosește la procese lente dar la care parametrii au variații frecvente. Sistemul se utilizează pentru instalații cu un număr mic de parametri, determinînd valorile optime fără a avea nevoie de un model matematic, folosind pentru optimizare strategiile numite = prin căutare =.

f. Calculatorul numeric cu intervenție directă în proces (DDC), figura 10, reprezintă ultima etapă spre care se îndreaptă industria în utilizarea calculatoarelor. În această variantă s-au eliminat regulatoarele clasice, calculatorul lucrînd direct asupra ventilelor de reglare. Aceste calculatoare au o siguranță în funcționare care ajunge la 99,5% și se întrevede a se ajunge la 100%. Costul unui asemenea calculator, cînd se înlocuiesc peste 100 circuite de reglare, este comparabil cu cel al aparaturii clasice.

Din sistemele prezentate, o largă utilizare o au D.L., montajul on-line, closed loop, feed-forward și în ultimul timp DDC. În viitor, acesta din urmă va fi cel mai răspîndit calculator de proces [9, 10, 11, 12, 13].

Calculatoarele mai pot fi folosite și pentru conducerea ierarhizată a proceselor tehnologice și economice așa cum se arată în figura 11. Nivelul *1* îl constituie calculatorul conducător care elaborează planurile pe termen lung, pe baza informațiilor primite de la nivelele inferioare și din exteriorul sistemului. Calculatoarele de la nivelele *2* și *3* detaliază planurile, le adaptează noilor necesități ale producției, iau măsuri de ocolire a defectelor sau de transferare a funcției mașinii defecte, la o alta. Calculatoarele nivelului *4* conduc producția, lucrînd on-line.

Deși acest sistem nu a fost aplicat decît pentru un număr restrîns de instalații, în viitor el se va aplica marilor platforme din industria chimică, pentru

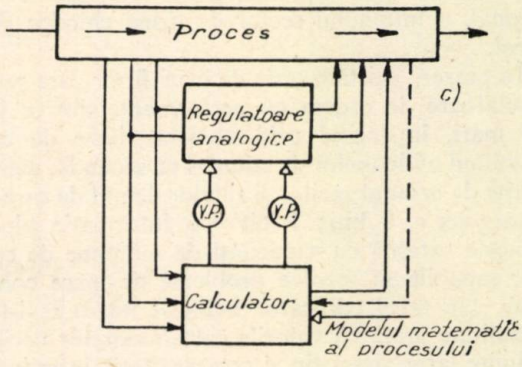


Fig. 8. Calculator montat on-line, closed loop, feed-forward.

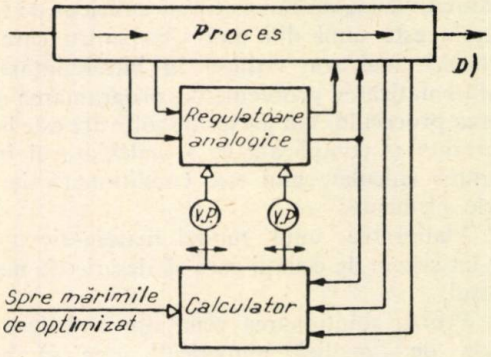


Fig. 9. Calculator montat on-line, closed loop, feedback.

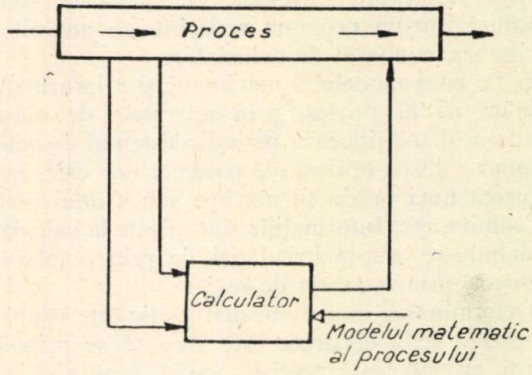


Fig. 10. Calculator montat ca DDC.

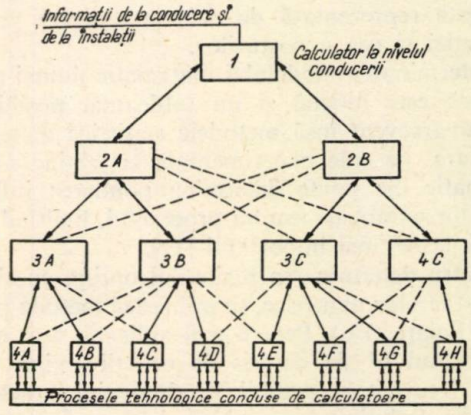


Fig. 11. Conducerea ierarhică cu ajutorul calculatoarelor de proces:
— conexiunile de bază; - - - conexiunile de siguranță pentru avarii.

coordonarea activității pe plan regional și apoi național, a întregului sector de uzine chimice și din petrol.

În prezent există o serie de mari firme care produc calculatoare de proces cu performanțe din ce în ce mai mari, înțelegînd prin aceasta viteze de calcul de ordinul milioanelor de adunări pe secundă, memorii interne de ordinul zecilor și sutelor de mii de caractere (1 caracter = 8 biți; 1 bit = o informație binară), memorie externă cu capacități de milioane de caractere, capabile să rezolve probleme de mare complexitate. Un tabel edificator publicat într-o revistă de specialitate arată că valorile calculatoarelor oscilează în limite largi, după tip și complexitate, înscriindu-se între 10 000—1 500 000 dolari [20]. Se poate constata că deși costul lor s-a micșorat în ultimii 4—5 ani cu aproximativ 50% au rămas totuși suficient de scumpe și acesta este unul din motivele pentru care mulți beneficiari mai au rețineri în întrebuințarea lor.

Matematizarea problemelor, programarea și optimizarea procesului sau partea de software este la fel de importantă și complicată ca și calculatorul în sine. Utilizarea calculatorului este condiționată de următoarele elemente:

a. Elaborarea unui model matematic constînd dintr-un sistem de ecuații care să descrie cît mai fidel procesul.

b. Pentru soluționarea ecuațiilor trebuiesc găsite metode de „analiză numerică" care să permită obținerea rezultatelor, calculatorul efectuînd numai operații elementare. Metoda de rezolvare trebuie transpusă într-un program scris într-un anumit cod sau limbaj, cunoscut de calculator.

c. Pe baza modelului matematic și a informațiilor obținute de la proces, prin aparatele de măsură, calculatorul soluționează periodic sistemul de ecuații, obținînd valorile optime ale parametrilor care permit obținerea unei producții maxime sau a unui preț de cost minim, etc. Informațiile sînt afișate la calculator, acționîndu-se asupra instalației fie prin regulatoare, fie direct, prin organele de reglare.

Determinarea modelului matematic este problema cea mai dificilă deoarece este greu să se prindă în ecuații, cu suficientă precizie, variațiile tuturor parametrilor procesului. În stabilirea modelului matematic se pleacă, în general, de la ecuația de beneficiu care este reprezentată de diferența dintre valoarea producției și cea a costurilor.

Determinarea modelului matematic numai pe cale analitică este dificilă și nu totdeauna posibilă. Se folosesc frecvent însă metodele statistice matematice prin care, pe cale experimentală se obține modelul matematic. Se poate determina ponderea influenței diverșilor parametri asupra procesului, limitînd alegerea lor la cei mai importanți [12].

Pentru determinarea regimului optim, cu ajutorul calculatoarelor numerice, se utilizează metoda programării liniare (PL). Pentru a fi aplicată, este necesar ca procesul să fie descris de ecuații liniare, lucru foarte frecvent și posibil în domeniul practicii în industrie. Soluționarea problemei PL se face utilizînd o metodă tabelară — metoda Simplex — care poate fi ușor folosită și de nespecialiști. Metoda PL are avantajul că dacă problema are mai multe soluții, permite efectuarea unei comparații, fără a fi nevoie a determina toate soluțiile, ci numai pe cea mai bună. Prin PL se poate trece de la o soluție bună la una optimă; la o rafinărie, s-au realizat economii de aproximativ 6 mil. DM/an, în urma elaborării planurilor prin metoda PL care a permis să se găsească dintre soluțiile bune, pe cea mai bună. Procesul tehnologic al unei rafinării poate fi descris cu suficientă precizie de un model matematic care are între 100—280 ecuații cu 250 pînă la 500 necunoscute; soluția unui asemenea sistem se poate obține prin metoda PL și se poate observa ușor că un volum atît de mare de calcul, pentru a afla în timp util valorile optime ale parametrilor, nu se poate face decît cu un calculator suficient de rapid.

Programarea soluționării problemei constă în elaborarea într-un anumit limbaj a succesiunii operațiilor simple pe care trebuie să le facă calculatorul pentru a obține rezultatele problemei. La început, programarea s-a făcut în codul calculatorului; în acest sistem se afectează fiecărei operațiuni un număr din sistemul de numerație zecimal de exemplu. Se scrie apoi în cod, succesiunea operațiilor care trebuie să le facă calculatorul pentru rezolvarea problemei.

De exemplu operația

$$E = \frac{a \cdot b}{c} .$$

se poate programa în codul calculatorului astfel:

0100—01—1000—04—1001
0101—05—1002—00—0010
0102—00—0000—00—0000

Datele au fost introduse în memorie la adresele:

a	1000
b	1001
c	1002

Traducerea acestui program este următoarea:
0100 — Citește (01) conținutul adresei 1000 din memoria calculatorului și depune datele în registrul principal (RP). Înmulțește (04) conținutul din RP cu conținutul adresei 1001 din memorie și depune produsul în RP.
0101 — Conținutul din RP se împarte (05) la conținutul adresei 1002 din memoria calculatorului și rezultatul se depune în RP.

Scrie zecimal la mașina de scris, rezultatul, cu 9 zecimale (00-0010).

0102 — STOP (00—0000).

S-a afectat fiecărei adrese un număr și de asemenea fiecărei operații, un număr din codul calculatorului. Calculatorul „citește" aceste date, le transformă în semnale binare și făcînd apel la programele de înmulțire, împărțire etc., rezolvă problema.

Aceste programe sînt foarte voluminoase și cer mult timp de lucru pentru programatori. Prin 1958 se elaborează limbajul simbolic ALGOL iar ulterior apar și alte limbaje ca FORTRAN, COBOL, etc. Acestea folosesc litere și cifre și urmăresc să exprime probleme într-un limbaj cît mai apropiat de cel matematic. Relația menționată, se poate scrie în FORTRAN sub forma:

$$(A^* \ B)/C \ .$$

Limbajele simbolice simplifică mult munca programatorilor și scurtează timpul de programare. Calcu-

latorul se complică însă, prin faptul că trebuie să fie dotat cu un program numit de cele mai multe ori, complilator, care traduce problema în codul calculatorului. Soluţia aceasta este economică însă, deoarece se reduce simţitor timpul de programare a fiecărei probleme.

Elementele de legătură între calculator şi proces. Calculatorul primeşte informaţii direct de la aparatele de măsură sau de la convertoare care transformă semnalul de la aparatul de măsură într-un semnal electric. Prin program, calculatorul este conectat ciclic cu fiecare punct analizat iar informaţia este utilizată conform programului. Semnalele primite sînt în general de tip analogic (de la contoarele cu turbină se obţin semnale electrice numerice); ele trebuie corectate pentru a le mări precizia (de exemplu corecţia debitului funcţie de presiune şi temperatură etc.) şi apoi transformate în semnale numerice.

Viteza de testare de 100 parametri pe minut este destul de mare şi de aceea se folosesc viteze mai mici; viteza de ieşire a semnalelor din calculator, de 1 canal/s este mulţumitoare pentru blocurile actuale de alarmare. Datorită inerţiei proceselor chimice, măsurarea temperaturii, presiunii, debitelor şi a nivelurilor, cu o perioadă de 0,5—3 min este satisfăcătoare. Ţinînd cont de necesităţile procesului, de posibilităţile maşinilor de scris care au viteze limitate, de numărul de parametri prelucraţi, se alege viteza de testare cea mai convenabilă.

Transformarea semnalului analogic în numeric este făcută de calculator cu ajutorul unei scheme similare voltmetrului electronic. Convertirea se face printr-un procedeu de echilibrare a tensiunii de intrare, similar măsurării la balanţele cu greutăţi.

În figura 12 este prezentată o schemă bloc a succesiunii operaţiilor executate de calculator în cursul unui ciclu. Se observă că programul este declanşat printr-o instrucţiune pe care o vom numi START. Se conectează calculatorul cu primul parametru şi se primeşte informaţia pe care o tratează corespunzător. Compară valoarea măsurată cu valoarea limită admisă, înscrisă în memorie. Dacă depăşeşte limita se declanşează semnalul de alarmă; dacă nu, se trece la un bloc de evidenţă a secvenţelor şi dacă s-a terminat ciclul de cercetat, se opreşte calculatorul executînd o altă operaţie. Dacă nu au fost cercetaţi toţi parametrii, se măreşte cu o unitate „adresa" programului, revenind a repeta operaţia descrisă pentru un alt parametru. Din punctul *A* informaţia este trimisă calculatorului pentru a-i înregistra valoarea prin maşina de scris, în acelaşi timp utilizînd-o ca dată pentru calculul regimului optim, la timpul fixat prin program.

În cazul cînd calculatorul lucrează on-line, el va acţiona la ieşire asupra regulatoarelor, modificîndu-le valorile prescrise. Dacă lucrează ca DDC, acţionează direct asupra ventilelor de reglare, pneumatice sau electrice. Semnalul de ieşire este un semnal prin impulsuri, de frecvenţă variabilă. În cazul utilizării unui ventil pneumatic, comanda se face asupra a două ventile electromagnetice din care unul trimite aer la servomotorul pneumatic, iar cel de al doilea pune servomotorul în legătură cu atmosfera; în acest mod se obţin presiuni variabile şi deci curse variabile (fig. 13). În ultimul timp au fost realizate

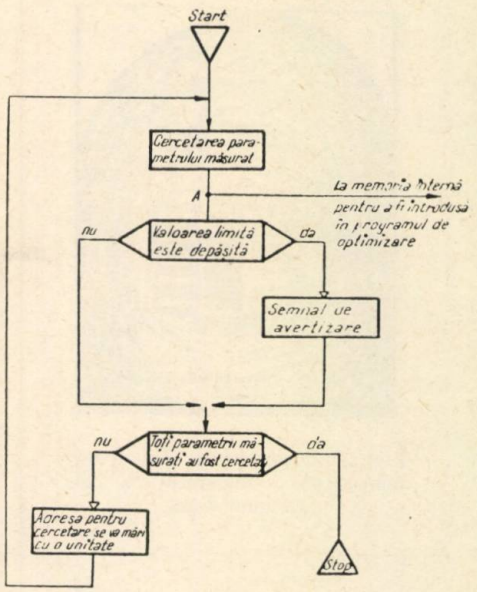


Fig. 12. Schema bloc a analizei parametrilor.

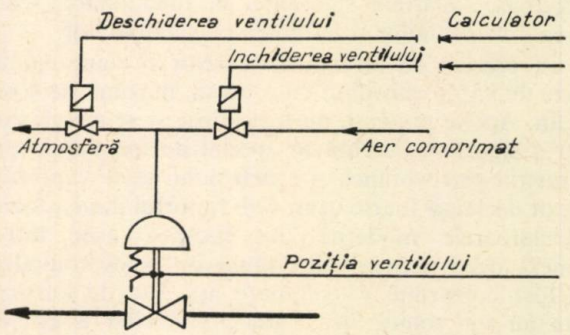


Fig. 13. Ventil pneumatic comandat prin intermediul a 2 ventile electromagnetice.

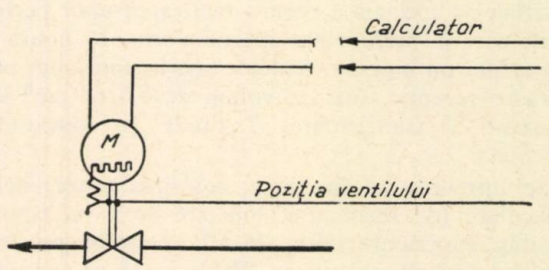


Fig. 14. Ventil acţionat de servomotor electric comandat prin impulsuri.

servomotoare electronice simple, cu motoare care pot fi acţionate prin impulsuri, cursa totală a ventilului făcîndu-se într-un timp destul de scurt, de 4—6 s (fig. 14).

Se fac cercetări intense pentru a realiza aparate simple şi precise care să poată asigura trimiterea continuă şi sigură a informaţiilor la calculator sau să execute fidel şi eficient comenzile date de calculator. De calitatea lor depinde în mare măsură eficienţa reglării instalaţiei cu ajutorul calculatoarelor.

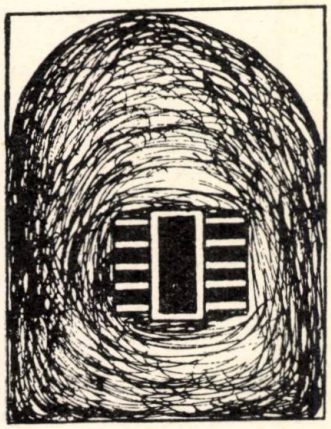


Fig. 15. Dimensiunile unui model miniaturizat comparativ cu cele ale unui deget.

Tendințele dezvoltării calculatoarelor de proces pentru chimie. Dezvoltarea are următoarele linii directoare: mărirea siguranței în funcționare, reducerea dimensiunilor și ieftinirea calculatoarelor.

În prezent se cer calculatoarelor o siguranță de peste 99,95% echivalînd cu o oprire maximă de 4 ore pe an. Aceste pretenții au fost atinse și se merge spre 100% siguranță, cerută în special de instalațiile din industria petrochimică și a petrolului unde exploziile se pot declanșa foarte ușor. Sub raportul dimensional, calculatoarele moderne pot încăpea ușor într-o cameră de 5 × 5 m (fără spații de acces comode); au fost construite calculatoare așa zise de buzunar care au un volum de 5 dm^3, cîntărind 8 kg [6]. Sub raportul valoric, deși prețurile s-au redus simțitor, ele sînt totuși mari. Răspuns la aceste trei probleme se dă prin tehnica microminiaturizării. Utilizarea tehnicii depunerilor peliculare, a circuitelor imprimate și a materialelor speciale a permis realizarea unor performanțe care în prezent par spectaculoase. În figura 15 se prezintă un bloc cu elemente echivalente unui post de radio recepție. Într-un volum de 0,0163 cm^3 sînt introduse 7 tranzistoare, 7 diode și conexiunile aferente.

Se întrevede ca în viitor, folosirea fenomenelor moleculare (de rezonanță, ionizare etc.) va asigura densități superioare cifrei de 10^6 elemente pe dm^3. Una din firmele americane, IBM, arată că un echipament din seria 360/50, la care s-au folosit elementele microminiaturizate, are același preț cu un echipament din seria 7 000 dar performanțele sînt de 10 ori mai bune. Alte firme (CDC-S.U.A.) anunțau pentru viitorul apropiat, încă din 1966, că vor obține viteze de calcul de 8—20 mil.adunări/s în timp ce în prezent majoritatea calculatoarelor au viteze de ordinul zecilor sau sutelor de mii de operațiuni pe secundă. Memoriile interne vor ajunge la 8 mil. caractere (mii — sute de mii în prezent), iar cele exterioare vor ajunge la zeci de miliarde [6]. Cercetările din domeniul criogeniei vor permite dezvoltarea și mai rapidă a calculatoarelor pe liniile directoare amintite.

2. Instalații din industria chimică și petrolieră conduse de calculatoare

În prezent sînt foarte numeroase uzinele în care se folosesc calculatoare și numai enumerarea lor ar cere un spațiu mare. Pentru formarea unei idei generale este util a se prezenta în special tipurile de procese în care calculatoarele și-au dovedit eficiența.

Instalațiile moderne la care procesul și utilajele sînt calculate îngrijit, folosindu-se în acest scop calculatoarele electronice, au o foarte mică rezervă tehnologică de producție care să poată fi exploatată cu ajutorul calculatoarelor. Dacă se ține cont numai de aportul calculatorului concretizat prin producție, lăsînd pe planul doi problemele de calcule de bilanț, siguranță în exploatare, scurtarea timpului oprire-pornire etc., se constată că se pot obține creșteri ale beneficiului de pînă la 6%. Este recomandabil să se folosească calculatoarele în instalații de mare capacitate deoarece la acestea beneficiile vor fi mai substanțiale. Astfel, la o fabrică de amoniac de 300 mii t/an, o creștere a producției de numai 1% duce la un surplus de 3 000 t; la un beneficiu de 1 500 lei/t pentru producția suplimentară rezultă un venit suplimentar de 4,5 mil. lei/an.

În cazul utilizării unei unități de capacitate dublă în care creșterea producției poate ajunge frecvent la 3%, așa cum se realizează în cele mai multe uzine, rezultă un beneficiu de 6 ori mai mare. Acest lucru face ca echipamentul de calcul să se amortizeze într-un timp scurt.

Calculatoarele se folosesc cu succes în industria hîrtiei, la secția prelucrărilor umede unde reglează compoziția pastei, viteza valțurilor și grosimea hîrtiei. Controlînd calitatea, calculatorul reglează continuu parametrii determinanți pentru a avea un regim optim [11].

O largă utilizare o au calculatoarele în funcționarea sobelor de cracare din industria petrolieră, la fabricarea etilenei, amoniacului etc. Funcționarea optimă a cracării este condiționată de un număr mare de parametri și deși modelul matematic al sobelor este același, variația parametrilor fiind diferită, este nevoie să se conducă cu calculatorul ansamblul tuturor sobelor. Într-o instalație cu 8 cuptoare a 2 circuite de cracare, alegînd ca parametrii determinanți debitul de abur, produsul cracat și temperatura gazului cracat, rezultă 48 de variabile. Dacă se mai ține seama și de alți factori interni și externi se ajunge la 60—70 parametri principali și la aproximativ 400 puncte de măsurare. Într-o instalație de etilenă de 40 000 t/an, utilizarea calculatorului a adus o creștere a beneficiului de 3%, tradusă într-un beneficiu de 3 mil. lei [14].

Foarte mult sînt utilizate calculatoarele la instalațiile de dozare în linie (în line blending) pentru obținerea benzinelor cu cifre octanice superioare. Utilizarea calculatorului este arătată în figura 16.

Debitele se măsoară cu contoare cu turbină care au ca semnale de ieșire o mărime numerică; funcție de rapoartele fixate se reglează debitele constituentelor. Avantaje mai mari se obțin dacă se analizează continuu calitatea benzinei cu un analizor automat de cifră octanică, modificînd continuu raportul componentelor. S-au realizat economii importante

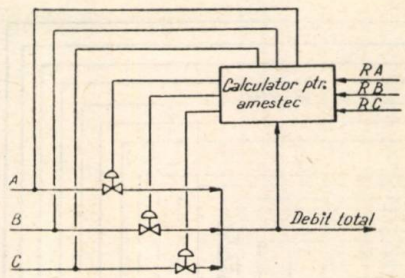


Fig. 16. Reglarea unui amestec de fluide luînd ca bază debitul total de amestec: *RA, RB, RC* — fixarea rapoartelor debitelor *A, B, C* față de cel total.

prin diminuarea consumului de tetraetil de plumb, punînd în amestec mai mult butan. Economii au mai rezultat și din alte considerente: crescînd calitatea benzinei și menținînd-o constantă, s-au redus probele de laborator, s-au redus rezervoarele de depozitare deoarece produsul a putut merge la consum, nu a mai fost necesară corectarea benzinei în rezervoare datorită unei amestecări necorespunzătoare etc. [15].

Rezultate importante au fost obținute în urma utilizării unui calculator la o instalație de distilare a societății American Oil Co, SUA. Au fost efectuate o serie de operațiuni printre care:

— calculul vitezei de propagare a căldurii în schimbătoarele de căldură;

— stabilirea bilanțului de materiale și energie;

— calculul încărcării coloanelor;

— analiza caracteristicilor produsului de alimentare;

— determinarea calității produselor distilate;

— calculul performanțelor schimbătoarelor de căldură;

— calculul limitelor pentru anumite regimuri de funcționare.

Creșterea producției de 1% estimată inițial a fost depășită; acest lucru a determinat firma să extindă utilizarea calculatoarelor și la alte instalații [9, 16, 17].

Calculatoarele se mai utilizează în instalații, în afara calculării regimurilor optime, a bilanțurilor etc. și la etalonarea aparatelor în timpul funcționării sau la corectarea măsurătorilor. Astfel, ele se utilizează la etalonarea debitmetrelor (contoare, cu diafragmă etc.), corectarea măsurării debitelor funcție de presiune și temperatură, corectarea temperaturilor la termoelemente funcție de temperatura lipiturii reci, mărirea preciziei aparatelor prin îngustarea domeniului de măsură etc. Deși din aceste operațiuni nu apar avantaje direct măsurabile ele fac parte din așa numitele „beneficii" abstracte care, în final, se resfrîng în calitatea și cantitatea producției.

Calculatoarele s-au mai folosit și la elaborarea previziunilor de depozitare a produselor lichide, petroliere, mai ales în parcurile de rezervoare. Aceste previziuni se pot face pe un interval de timp pînă la un an și chiar mai mult. Pe baza datelor statistice privind necesitățile de desfacere, se elaborează un model matematic al previziunii, determinîndu-se cu ajutorul lui, necesarul de produse la fiecare etapă. În figura 17 se observă că previziunile (curbe subțiri) se apropie foarte mult de realitate. Planificarea cu ajutorul metodei de previziune oferă mari avantaje deoarece se reduc substanțial cisternele pentru depozitarea rezervelor; de asemenea există la momentul oportun produsele cerute de piață [18].

Unul din primele calculatoare utilizate ca DDC a fost utilizat la o uzină de sodă a companiei engleze ICI la Fleetwood, Anglia. S-a utilizat un calculator Ferranti, din seria Argus 200, care a acționat pentru reglarea a 100 circuite. Datorită interdependenței strînse dintre parametrii instalației, calculatorul și-a dovedit din plin utilitatea în conducerea procesului. Siguranța în funcționare a fost de 99,5—99,8% pentru o perioadă de 20 luni, iar costul calculatorului a fost comparabil cu cel al unei instalații cu regulatoare analogice. Eliminarea regulatoarelor și a aparatelor indicatoare-înregistratoare, precum și faptul că mașina de calcul a înlocuit mai mult de 100 circuite de reglare și măsură, arată că un DDC este de preferat reglării clasice atît din punct de vedere al costului cît și datorită faptului că avantajele obținute ca urmare a creșterii producției, sînt superioare [19, 20].

Experiența acumulată prin utilizarea calculatoarelor în instalațiile de cracare din rafinării a făcut ca ele să fie întrebuințate în industria amoniacului și metanolului. Un prim calculator a fost utilizat la firma Monsanto Chemical Co-Luling, S.U.A., în 1960, la o fabrică de amoniac cu o capacitate de 500 t/zi. Rezultatele obținute au depășit așteptările și în mare au fost:

— calculatorul intervenea în proces din opt în opt minute în timp ce operatorii interveneau de 2—3 ori pe schimb;

— bilanțul de materiale s-a închis cu o eroare sub $\pm$ 1% față de $\pm$ 5% existent;

— siguranța în funcționare, peste 99,5%;

— creșterea producției estimată la 2%, a fost depășită;

— amortizarea s-a făcut într-un timp mai scurt decît cel prevăzut [9].

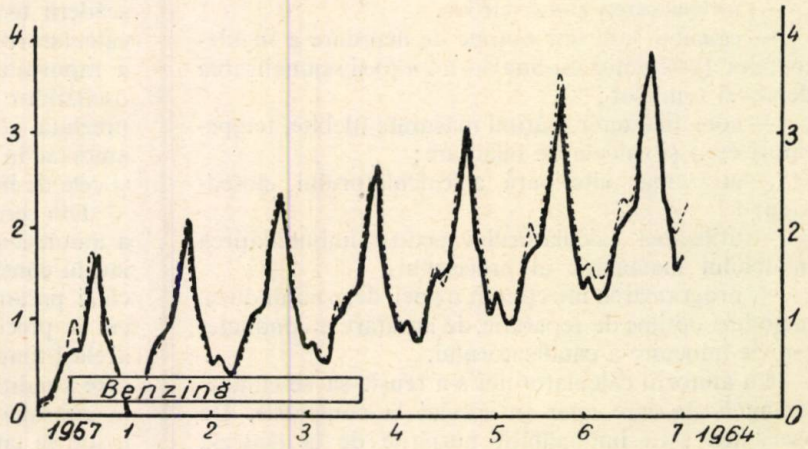


Fig. 17. Previziunile referitoare la datele de consum ale carburanților.

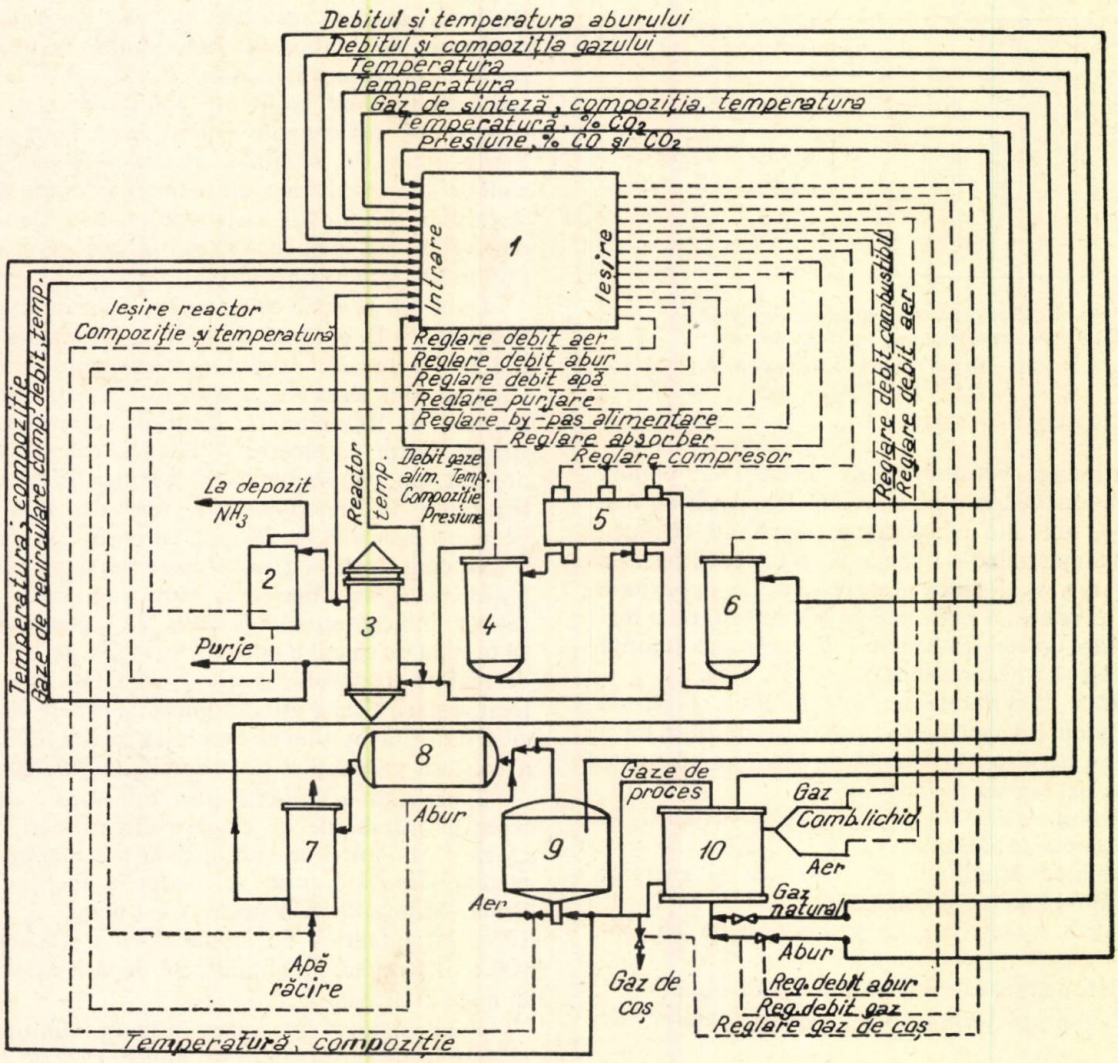


Fig. 18. Schema amplasării principalelor puncte de măsură și reglare, la o fabrică de amoniac:
1 — calculator digital; *2* — separator; *3* — reactor de sinteză; *4* — absorber CO_3; *5* — compresor cu cinci trepte; *6* — absorber CO_2; *7* — răcitor; *8* — convertor CO_2; *9* — reformer secundar; *10* — reformer primar.

Rezultatele obținute au determinat firma ca în 1961 să introducă un calculator la o altă unitate cu o producție de 1 000 t/zi. Calculatorului i-au fost încredințate următoarele funcțiuni mai importante:

— înregistrarea parametrilor.

— calculul valorilor optime de acordare a regulatoarelor (calculator on-line open loop) și semnalizarea depășirii limitelor;

— corecțiile unor mărimi măsurate (debite, temperaturi etc.) și calcule de bilanțare;

— utilizarea ulterioară a calculatorului closed-loop;

— utilizarea calculatorului pentru îmbunătățirea modelului matematic al procesului;

— programarea întreținerii uzinei, determinîndu-se metodele optime de reparație, de curățare a conductelor, de înlocuire a catalizatorului.

Cu ajutorul calculatorului s-a reușit să se elimine strangulările care apar în special la compresie. De asemenea s-au îmbunătățit purjările de la sinteză, ameliorîndu-se problema răcirii. Modelul matematic a fost elaborat utilizînd, în cea mai mare parte, metodele statistice matematice.

Prin utilizarea calculatorului, se poate mări debitul compresoarelor cu aproximativ 3%, ca urmare a scăderii temperaturii mediului exterior. Tot datorită calculatorului s-a reușit să se mențină o valoare optimă a raportului H_2/N_2, reducîndu-se mult amplitudinea oscilațiilor procesului și perioada lor. În figura 18 se prezintă schema de funcționare a unei fabrici de amoniac în care au fost marcate punctele de măsurare și cele de intervenție în proces.

Din cercetarea procesului la o instalație de sinteză a amoniacului, s-a constatat de exemplu, că dacă se iau în considerație la stabilirea modelului matematic, cinci parametri, modelul matematic descrie procesul cu o precizie de 3,26% (valoare insuficientă); în același timp se observă că numai 53% din parametrii care condiționează substanțial procesul, au fost luați în considerație. Dacă la stabilirea modelului matematic se iau nouă parametri, atunci modelul descrie procesul cu o precizie de 1,86%; în acest caz s-au

avut în vedere 95% din parametrii determinați. Pentru întreaga uzină, determinările sînt mai dificile și ecuațiile mai complexe. În orice caz se poate găsi un număr minim de parametri care au cea mai mare pondere și care descriu procesul cu o precizie mulțumitoare.

La o fabrică de amoniac, în afara creșterii producției cu 4,5÷5,5%, s-a obținut o reducere a personalului, echivalent numeric cu un schimb. Creșterea cu 5,5% poate fi atribuită următorilor factori:

— creșterea capacității compresoarelor,	45%
— menținerea raportului optim H_2/N_2,	25%
— determinarea procentului optim de gaz inert în cel de purje,	10%
— menținerea regimurilor optime la convertoarele de gaz,	10%
— conversie optimă a CO,	10%
Total	100% → 5,5%

La o fabrică de amoniac cu o producție de 300 t/zi, în cazul unui beneficiu de 550 lei/t de amoniac, cu o creștere a producției de 5,5%, se obține în trei ani un beneficiu suplimentar de:

$$\frac{300 \times 550 \times 350 \times 5{,}5 \times 3}{100} = 9\,500\,000 \text{ lei},$$

care reprezintă aproximativ costul calculatorului pentru acest proces (soft-ware și hard-ware) [21, 22].

3. Aspecte economice ale utilizării calculatoarelor de proces, în chimie și petrol

Un cunoscut specialist american, în domeniul calculatoarelor, T. J. Williams, arată că o creștere a beneficiului cu numai 0,5%, ca urmare a utilizării calculatorului, se poate avea în instalație numai prin utilizarea lui pentru înregistrarea și prelucrarea datelor. Beneficiul normal așteptat de la un calculator variază între 0,5—6%. Dacă creșterea beneficiului este de peste 6% rezultă că procesul tehnologic este greșit dimensionat.

Cheltuielile totale pentru introducerea unui calculator mediu variază între 7,5—10 mil. lei (Williams dă o valoare standard de 6 mil. lei) din care aproximativ 3—4 mil. lei costă calculatorul, restul pînă la 7,5—10 mil. lei fiind afectat părții de sof-tware. În medie, amortizarea investiției se face aproximativ în trei ani (Williams dă o valoare standard de 2 ani).

În figura 19, în diagrama elaborată de Williams se prezintă dependența între investiția totală a instalației tehnologice și beneficiul realizat ca urmare a introducerii calculatorului. În diagramă s-a considerat un calculator standard evaluat la 6 mil. lei, amortizabil în doi ani [12]. Beneficiul suplimentar este raportat la producție și nu la investiție. Se constată că de la o investiție de peste 60 mil. dolari (aproximativ 1,2 miliarde lei) este recomandabil a utiliza calculatorul fără a mai face studii de eficiență economică. Între 6 și 60 mil. dolari, beneficiul variind între 0,5—6%, este necesar a se face un studiu pentru a determina aproximativ mărimea beneficiului. Pentru beneficii peste 6% este necesar a se revedea tehnologia. În restul domeniului introducerea calculatorului se arată a fi neeconomică.

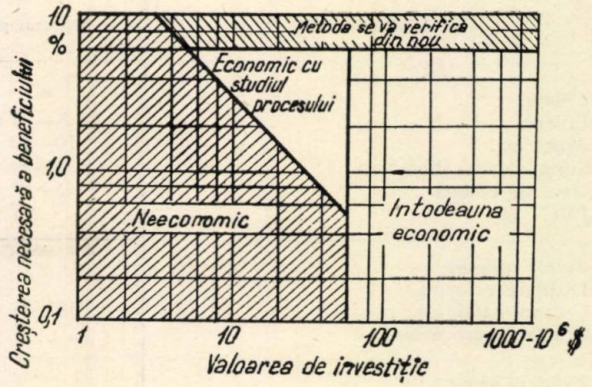


Fig. 19. Corelația între investiții și creșterea beneficiului datorat calculatorului.

Din analiza datelor apărute în publicațiile de specialitate se constată că în urma utilizării calculatoarelor s-au obținut creșteri ale producției care ajung și chiar depășesc 6%.

Este important de subliniat că partea de software costă la fel de mult ca și partea de hardware. Astfel, la o instalație, calculatorul și echipamentul de intrare a costat aproximativ 210 000 dolari, iar engineeringul și programarea 200 000 dolari, necesitînd pentru această ultimă parte 6 oameni/an. Pentru un alt calculator, utilizat în industria amoniacului, echipamentul a fost evaluat la 2 150 000 FF iar engineeringul și programarea la 1 400 000 FF, necesitînd 8 oameni/an [22], [23].

În urma unor statistici efectuate, au fost stabilite, cu titlul informativ, pentru unele instalații din industria chimică și petrolieră, producțiile pentru care este indicată utilizarea unui calculator. Aceste date pot servi ca elemente orientative și ele confirmă datele prezentate în diagrama din figura 19 [23].

Pentru a stabili apriori eficiența economică a introducerii unui calculator în proces, se fac următoarele aprecieri:

a) se consideră o creștere a producției de 2—6% și o scădere a rebutului cu 50%;

b) se compară performanțele actuale ale instalației cu cele optime (teoretic) posibile, luîndu-se prin interpolare, o valoare intermediară care marchează beneficiul rezultat în urma utilizării calculatorului;

c) se mai utilizează metoda simulării procesului cu ajutorul unui calculator, utilizînd modelul matematic al procesului. Determinînd valorile optime, se pot calcula avantajele față de o instalație existentă, nedotată cu calculator;

d) unii beneficiari au analizat diferitele părți ale instalației, cu calculatoare mobile, determinînd avantajele care pot fi obținute.

În prezent există o experiență suficientă și destul de multe metode care să permită determinarea apriori a avantajelor care se pot realiza cu ajutorul unui calculator. Este necesar însă să se dispună de un personal bine pregătit și perseverent care să ducă pînă la capăt sarcina introducerii calculatorului în instalație.

PRODUCȚIA MINIMĂ CARE JUSTIFICĂ INTRODUCEREA UNUI CALCULATOR ÎN INSTALAȚIE

Procesul industrial	Valoarea produsului	Valoarea materiilor prime	Producția minimă care justifică utilizarea (t/zi)
Chimie			
Etilenă	8—10 cent/kg	2— 4 cent/kg	270
Amoniac	70—90 dol/t	10—20 dol/t	300
Stiren-cauciuc butadien	32—38 cent/kg	17—22 cent/kg	90
Oxid de etilenă	25—32 cent/kg	11—14 cent/kg	90
PVC	17 cent/kg	9—12 cent/kg	180
Petrol rafinare			
Distilare primară	—	12—19 dol/t	27
Cracare catalitică	19—25 dol/t	—	18
Cracare hidrocarburi	25 dol/t	12 dol/t	9
Celuloză-hîrtie			
Prelucrare continuă	115—130 dol/t	30—40 dol/t	200
Instalație de albire	140—160 dol/t	50—60 dol/t	150
Mașina de hîrtie	400 dol/t	200 dol/t	75
	200 dol/t	125 dol/t	200

4. Concluzii

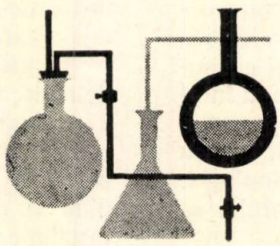
În prezent, în industria chimică și petrolieră există suficientă experiență privind utilizarea calculatoarelor de proces. Natura proceselor și a avantajelor obținute fac ca cele două instalații să se situeze în fruntea celorlalte în ceea ce privește utilizarea calculatoarelor.

Datorită evoluției rapide a performanțelor mașinilor electronice de calcul și a avantajelor care le aduc se poate aprecia că în 5—10 ani ele vor fi nelipsite în mai toate procesele industriale. Pentru a le putea utiliza cu succes și în țara noastră este imperios necesar să se treacă la pregătirea unor cadre de specialitate, capabile să le folosească la întreaga capacitate. Deoarece pregătirea specialiștilor în acest domeniu cere între 1—3 ani, este necesar ca ea să înceapă neîntîrziat.

Utilizînd calculatoare moderne și cu ajutorul unui personal specializat se vor putea recupera și introduce în circuitul economic al economiei naționale, o parte din rezervele interne ale întreprinderilor.

Bibliografie

1. Pintilie, C. Știința conducerii, o disciplină dinamică. Lupta de clasă. Organ Teoretic și politic al C.C. al PCR. Seria V-a, **47**, mart. 1967 p. 24—31.
2. Hornor, F. J. Instrument development whose responsability „Chimical Engineering" S.U.A., **72**, nr. 12, 1965, p. 157—160.
3. Nikiforuk, P. N. ș.a. Computer application in chemical process control. În: Brit. Chem. Eng., Anglia, **9**, nr. 1, ian. 1964, p. 17—22.
4. Snow, H. R. Condition for succesful computer control. „Chemical Engineering", S.U.A., **62**, nr. 12, 1965, p. 181—185.
5. * * * Process computer scorecard. „Control Engineering", S.U.A., **13**, nr. 9, sept. 1966, p. 73—82.
6. Pelegrin, M. Calculatoare analogice și numerice. Aplicații în automatizări. Editura tehnică, București, 1966.
7. Prado, V. A. și Vance, J. M. Guide to computer specifications. „Control Engineering", S.U.A., **13**, nr. 9, sept. 1966, p. 99—104.
8. * * * Conduite par calculateur numerique des unités de production d'amoniac et de methanol. Compagnie Europeenne d'Automatisme Electronique. Franța, NC/438/1; p. 23 (Prospect în limba franceză).
9. Schächter, S. ș.a. Automatizarea complexă. Editura tehnică, București, 1965.
10. Chien, G. L. Role of computers in industrial Process. Control. „Automation" S.U.A., nr. 8, aug. 1963, p. 52.
11. Rybak, T. B. Computers in Process Control. „Chemical & Process Engineering", Anglia, **46**, nr. 7, iul. 1965, p. 357—360.
12. Hengstenberg, I. u.a. Messen and Regeln in der Chem. Tech. Springer Verlag, Berlin, R. F. a Germaniei, 1964, p. 1 323—1 330.
13. * * * Die Hauptaufgabe des Siemens Prozessleitsystems 3003 P — Siemens & Halske Aktiengesellschaft. Wernerwerk für messtechnik R. F. a Germaniei (Prospect în l. germană, 10 p).
14. Gutzon, J. ș.a. Economic Consideration of on-line computer control on ethilene plants. Automation and Instrumentation. Proceeding of the VIII international. Convention. Milan, 13 th—20 th noiemb. 1964. Tamburini Editore, Milan, Italia, 1966 p. 311—317.
15. * * * Union checks gasoline octane while its being blended. „Oil and Gas Journal", S.U.A., **63**, nr. 4, ian. 1965, p. 100—101.
16. Thode, E. Williams, J. ș.a. Computer. „Chemical Engineering", **72**, nr. 24, noiemb. 22, S.U.A., 1965, p. 147—152.
17. Vesty, D. A. Crude Oil Distillation control by Computer. « Process Control in Automation », S.U.A., nr, 3, mart., 1963, p. 101—104.
18. Kaufman, H. Le calcul electronique et la prevision economique dans l'industrie du petrole. „L'Industrie du Petrole, Gas, Chimie, Energies", nr. 371, Franța, sept. 1966, p. 57—60.
19. Shink, H. Studie über die heute gegebenen praktischen Einsatzmöglichkeiten von Prozessrechnen insbesondere im Himblick auf Kleinrechner. In Regelungstechnik, R. F. a Germaniei, **12**, nr. 5, mai, 1964, p. 202—209.
20. Cundall, M. C. Digital computer control of chemical plant. In Automation and Instrumentation — Procedings of the VIII International Convention, Milan 19 th noiemb. 1964, Tamburini Editore, Milano, Italia, 1966, p. 364—384.
21. * * * Conduite par calculateur numerique des unités de production d'ammoniac et de methanol. Compagnie Européenne d'Automatisme Electronique. NC/438/l. Paris, Franța, 23 p. (Prospect în l. franceză).
22. * * * Die Wirtschoftlichkeit des Prozessrechnereinsatzes für Ammoniak Anlagen. Inter Kama Düsseldorf. Compagnie Europeenne d'Automatisme Electronique NT/1246/oct. 1965 Paris, Franța, 19 p. (Prospect în l. franceză).
23. Stout, M. T. Computer Control economics. « Control Engineering », S.U.A., **13**, nr. 9, sept. 1966, p. 87—90.



R. Cipău

Comportarea la temperatură a unor alumogeluri și oxizi de aluminiu

În lucrare se urmărește caracterizarea unor sorturi de alumogeluri și oxizi de aluminiu prin metoda cinetică a izotermelor de desorbție. Principiul și modul de lucru al acestei metode sînt descrise în literatură [1, 2].

Au fost studiate alumogeluri fabricate la întreprinderea „Timiș" din Timișoara, cunoscute sub denumirea tehnică de sort adsorbant, peptizant și coloidal, cît și două sorturi de alumină industrială produse la Uzina de alumină-Oradea.

Sorturile adsorbant, peptizant și coloidal au tehnologii de fabricație diferite.

Sortul adsorbant se obține prin precipitarea unei soluții de alaun de amoniu cu bicarbonat de sodiu la un pH = 7.

Sortul peptizant se prepară dintr-o soluție de aluminat de sodiu, obținută prin dizolvarea deșeurilor de aluminiu în hidroxid de sodiu, prin precipitare cu acid clorhidric la pH = 7—7,5.

Sortul coloidal se obține prin precipitarea unei soluții de sulfat de aluminiu cu carbonat de sodiu la pH = 6.

În toate cazurile alumogelurile obținute prin precipitare sînt supuse unui proces de fierbere și spălare, după care sînt separate și uscate timp de 48 de ore la o temperatură de 60—70°C.

Alumina industrială a fost obținută din bauxită prin procedeul alcalin Bayer în două sorturi, alumină cu adaos de mineralizator (rolul mineralizatorului, săruri de fluor, constă în creșterea conținutului în α-Al_2O_3) și sortul obișnuit fabricat de Uzina de alumină-Oradea.

1. Partea experimentală

În conformitate cu modul de lucru descris în literatură, pentru trasarea ramurii de desorbție a izotermelor a fost utilizată o balanță semiautomată cu amortizare și un vas de cîntărire din aluminiu cu capac perforat (48 de găuri cu ⌀ 1 mm dispuse pe trei cercuri concentrice). Cantitatea optimă de probă luată în analiză este de 0,2—0,3 g. O cantitate mai mică afectează precizia determinării, iar una mai mare prelungește durata ei. Ca lichid adsorbit a fost utilizat benzenul.

Unele proprietăți fizice ale alumogelurilor și aluminei studiate sînt redate în tabela 1.

Pentru a urmări influența umidității atmosferice asupra determinării, au fost efectuate probe în atmosferă de azot. Rezultatele experimentale nu

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE SORTURILOR DE ALUMOGELURI ȘI ALUMINĂ

	Sort			Alumină cu mineralizator	Sort obișnuit
	adsorbant	peptizant	coloidal		
Umiditate, %	5	6	15	—	—
Densitate, kg/m³					
— aparentă	140	152	270	2 600	2 600
— reală	2 330	2 350	2 455	3 950	3 940
Capacitate de absorbție (HCl n/10) ml/g	140	120	—	—	—
Indice de rehidratare după calcinanare la 300°C, %	7,5	8	7	2,5	2,4

sesizează, în limita erorilor admisibile, o diferențiere între izotermele de desorbție trasate pe baza determinărilor efectuate în aer și izotermele trasate pe baza determinărilor efectuate în atmosferă inertă (fig. 1).

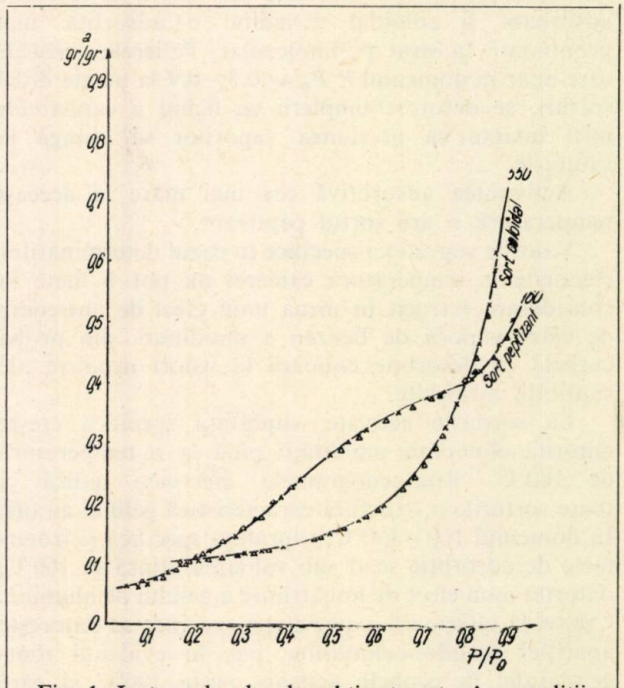


Fig. 1. Izotermele de desorbție trasate în condiții normale și în atmosferă de azot:
x — determinarea în atmosferă de azot; Δ — determinare în atmosferă.

Valorile suprafețelor specifice au fost calculate în domeniul presiunilor relative scăzute, prin liniarizarea ecuației BET [2].

În vederea confirmării rezultatelor experimentale puse în evidență prin metoda cinetică a izotermelor de desorbție, s-au efectuat analize röntgenografice cu un aparat TUR-M61.

2. Prezentarea rezultatelor experimentale

Comportarea la temperatură a alumogelurilor a fost urmărită prin determinări efectuate la următoarele temperaturi: 20, 160, 190, 310, 450, 550, 650°C. În figurile 2, 3, 4 sînt redate izotermele de adsorbție pentru sorturile adsorbant, coloidal și peptizant, iar în tabela 2 valorile suprafețelor specifice.

Tabela 2

SUPRAFEȚELE SPECIFICE ALE SORTURILOR DE ALUMOGELURI

Sort de alumogel	Suprafață specifică, m^2/g					
	160°C	190°C	310°C	450°C	550°C	650°C
1. Peptizant	214	146	350	332	380	315
2. Adsorbant	150	68	73	183	140	290
3. Coloidal	154	101,5	102,3	172	204	148

Din izotermele de desorbție se observă că sortul peptizant se comportă diferit față de celelalte două sorturi. Înclinarea mai mare a curbelor în domeniul presiunilor scăzute, la acest sort, indică o creștere mai rapidă a adsorbției în strat monomolecular față de sorturile adsorbant și coloidal. La presiuni relative mai mari de 0,5 panta crește mai rapid la sorturile adsorbant și coloidal dovedind o adsorbție mai pronunțată în strat polimolecular. Palierele verticale care apar în domeniul $P/P_0 = 0{,}8$—$0{,}9$ la aceste două sorturi, se datoresc umplerii cu lichid a capilarelor mici înainte ca presiunea vaporilor să ajungă la saturație.

Activitatea adsorbtivă cea mai mare la aceeași temperatură o are sortul peptizant.

Valorile suprafeței specifice în cazul determinărilor efectuate la temperatura camerei nu pot fi luate în considerare, întrucît în urma unui efect de antrenare de către vaporii de benzen a umidității din probă curbele de desorbție coboară la valori negative ale cantității adsorbite.

La sorturile activate, suprafața specifică crește datorită eliminării umidității pînă la o temperatură de 160°C. Röntgenogramele efectuate indică la toate sorturile o structură caracteristică gelului amorf. În domeniul 160—190°C, suprafața specifică și izotermele de adsorbție scad sub valoarea atinsă la 160°C, datorită unui efect de îmbătrînire a gelului de alumină. Creșterea ulterioară a suprafeței specifice se datorește apariției pseudoboehmitului, pus în evidență röntgenografic în probele activate peste 190°C și care modifică suprafața activă [5].

La sortul adsorbant röntgenograma efectuată asupra probei activate la 190°C indică apariția pseudoboehmitului, însă în cantități foarte mici. Mărirea

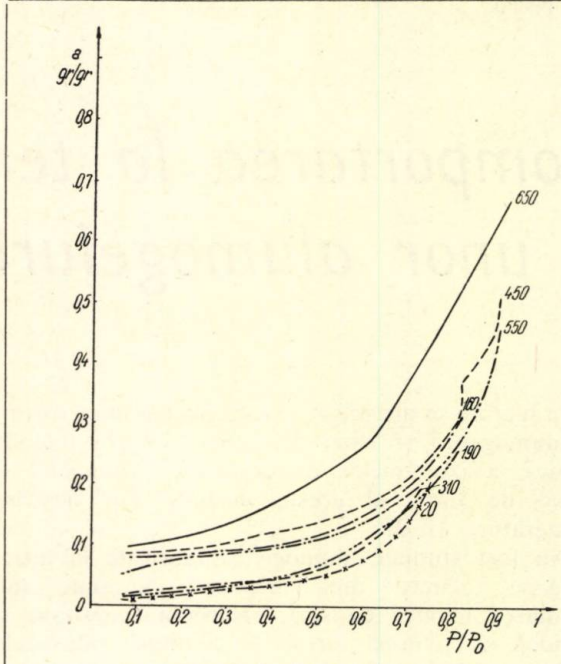


Fig. 2. Izotermele de desorbție pentru sortul adsorbant la diferite temperaturi.

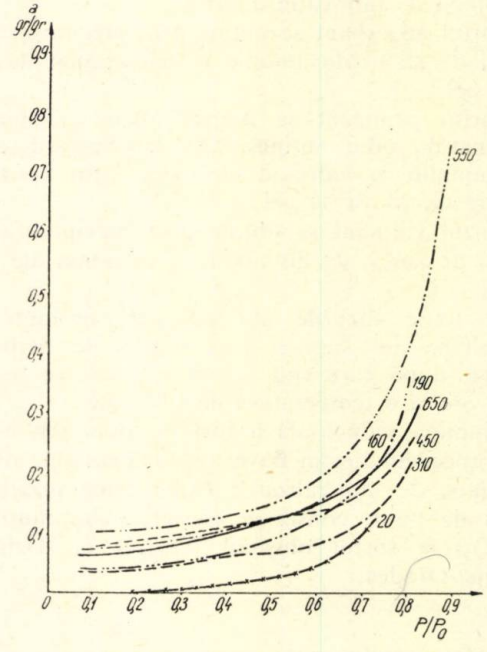


Fig. 3. Izotermele de desorbție pentru sortul coloidal la diferite temperaturi.

suprafeței specifice pînă la 450°C se datorește creșterii cantității de pseudoboehmit. Peste această temperatură are loc un proces de îmbătrînire a pseudoboehmitului, datorită rearanjării rețelei, proces marcat de un minim în valoarea suprafeței specifice la 550°C, după care suprafața crește datorită formării hidrargilitului. Röntgenograma efectuată asupra probei activate la 650°C indică prezența acestuia.

O comportare asemănătoare prezintă sortul coloidal cu specificația că röntgenogramele indică prezența unei cantități mai mari de pseudoboehmit la probele activate la 190—310°C decît la sortul adsorbant, ceea ce se explică prin condițiile de obținere a

sortului coloidal din substanţe de puritate redusă, prezenţa impurităţilor favorizînd formarea pseudoboehmitului şi hidrargilitului.

La sortul peptizant röntgenogramele efectuate asupra probelor activate la 300, 450, 550°C nu indică apariţia unei alte modificaţii decît pseudoboehmitul, fapt care confirmă variaţia mică a suprafeţei specifice în domeniul 310—550°C. Scăderea ulterioară a suprafeţei specifice marchează începerea transformării la hidrargilit.

Comportarea diferită a sortului peptizant faţă de celelalte două sorturi permite diferenţierea şi caracterizarea sa la orice temperatură, iar pentru diferenţierea sorturilor adsorbant şi coloidal se recomandă trasarea izotermelor pe probe activate în intervalul 190—310°C în care izotermele acestor două sorturi sînt mai distanţate. O activare timp de două ore este suficientă în toate cazurile pentru caracterizarea sorturilor.

Determinările efectuate asupra celor două sorturi de alumină industrială, alumina „fluorurată" (preparată cu adaos de mineralizator) şi sortul obişnuit, au urmărit posibilităţile de diferenţiere şi caracterizare a acestora.

În figura 5 sînt redate izotermele de desorbţie pentru cele două sorturi, iar în figura 6 liniarizarea după ecuaţia BET pentru calculul suprafeţei specifice. După cum rezultă din figurile 5 şi 6 alumina fluorurată are o activitate mai mare în domeniul presiunilor relative scăzute. Alumina obţinută cu adaos de mineralizator prezintă o adsorbţie mai mare în strat monomolecular, iar sortul obişnuit în strat polimolecular.

Diferenţele de comportare se datoresc nu compoziţiei calitative, care este aceeaşi în ambele cazuri (amestec de α, γ, K, şi δ-Al_2O_3) după cum indică röntgenogramele efectuate, ci compoziţiei cantitative diferite. Sortul de alumină obţinut cu adaos de mineralizator are un conţinut mai ridicat în α-Al_2O_3, în

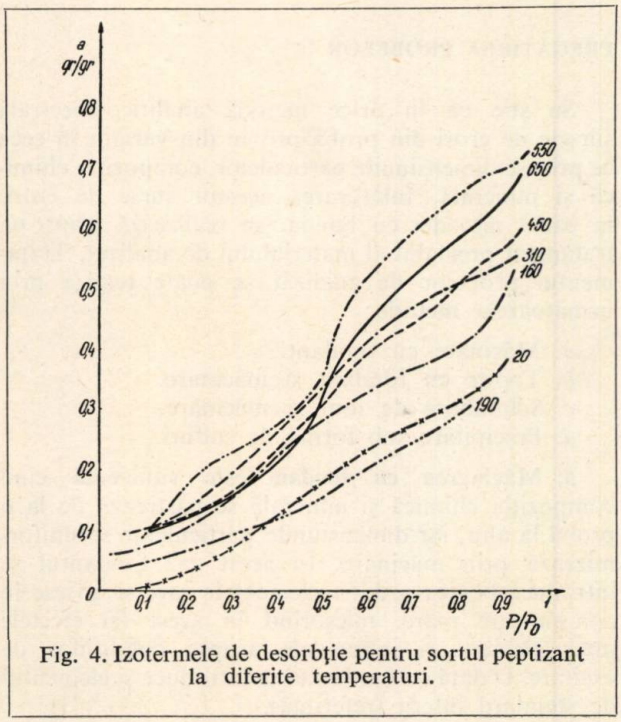


Fig. 4. Izotermele de desorbţie pentru sortul peptizant la diferite temperaturi.

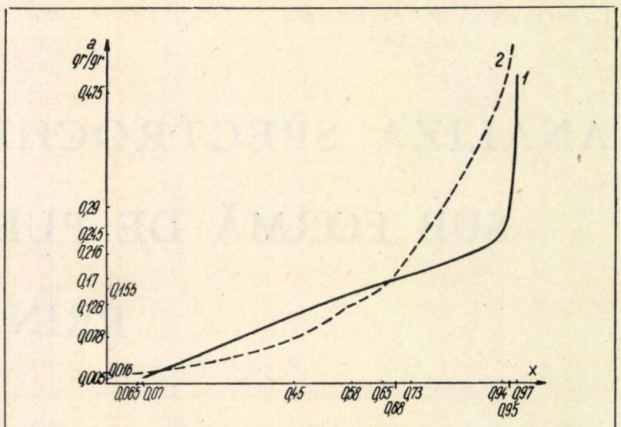


Fig. 5. Izotermele de desorbţie pentru alumina fluorurată şi pentru sortul obişnuit:
1 — alumină fluorurată; *2* — alumină nefluorurată.

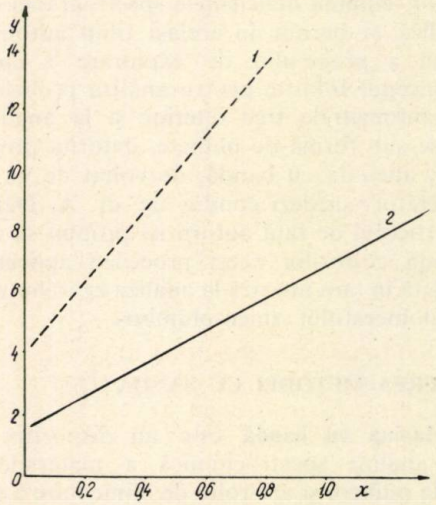


Fig. 6. Liniarizarea izotermelor de desorbţie pentru alumina fluorurată şi pentru sortul obişnuit:
1 — alumină nefluorurată; *2* — alumină fluorurată.

jur de 85% faţă de sortul obişnuit, al cărui conţinut este de 60% α-Al_2O_3. Compoziţia cantitativă a fost stabilită la un difractometru TUR-M61 printr-o metodă indicată în literatură [6].

3. Concluzii

Determinările efectuate prin metoda cinetică a izotermelor de desorbţie asupra unor alumogeluri şi oxizi de aluminiu arată că tehnica de lucru este simplă, expeditivă, iar rezultatele reproductibile.

Metoda permite diferenţierea şi caracterizarea diferitelor sorturi prin valoarea suprafeţei specifice şi este suficient de sensibilă pentru a sesiza transformările cantitative şi calitative survenite sub influenţa diferiţilor factori.

Bibliografie

1. Niac, G. Studiu Univ. Babeş-Bolyai 3, nr. 4, seria I, fasc. 2 Chemia 1958.
2. Niac, G. Gunesch, H., Weiss, Gh. şi Literat L. În: Rev. Chim. 15, nr. 4, 1964, p. 198.
3. Nicolescu, A., Gruia, M. şi Nicolescu, L. V. În: Rev. Chim. 16, nr. 11—12, 1965, p. 550.
4. Ginsberg, H., Huttig, W. şi Stehl, H. În: Z. anorg. allgem. Chem. 318, 1964, p. 238.
5. Sokol, L., Tympl, M. şi Sofr, O. În: Chem-prümysl. 7, 1952, p. 498.
6. Nemeş, S. şi Rozner, V. În: Rev. Chim. 18, 1967, p. 104.

L. Filip, şi R. Diezke

ANALIZA SPECTROCHIMICĂ A MATERIALELOR SUB FORMĂ DE PULBERE PRIN METODA CU BANDĂ. I

Perfecţionarea continuă a aparaturii pentru analiza spectrală a dus la fabricarea unor aparate complexe denumite *cuantometre*, care permit citirea directă a spectrelor, elimină deficienţele spectrografiei cu placă fotografică şi permit în acelaşi timp automatizarea completă a procesului de explorare a spectrului.

La început folosite pentru analiza probelor metalice, cuantometrele trec ulterior şi la analiza unor materiale sub formă de pulbere, datorită procedeului denumit, metoda cu bandă, dezvoltat de un colectiv de cercetători suedezi condus de dr. A. Danielsson.

În articolul de faţă autorii îşi propun să aducă la cunoştinţă cititorilor acest procedeu aplicat pentru prima dată în ţara noastră la analiza zgurelor de furnal şi a aglomeratului zinco-plumbos.

DESCRIEREA METODEI CU BANDĂ [1]

1. **Maşina cu bandă** este un dispozitiv necesar pentru analiza spectrochimică a materialelor sub formă de pulbere şi are rolul de alimentare a spaţiului de scînteiere cu materialul de analizat.

Alimentarea se face cu ajutorul unei benzi adezive, care trece prin faţa unui mic container, care conţine materialul supus analizei.

În figura 1 este reprezentată schema de funcţionare a acestei maşini.

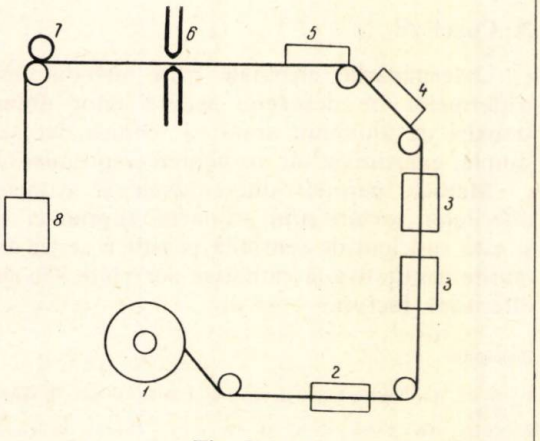


Fig. 1:

1 — rolă cu bandă; *2* — dispozitiv de îndoire; *3* — dispozitiv de ghidare; *4* — containerul cu materialul de analizat; *5* — dispozitiv de aspirare şi suflare cu aer; *6* — electrozi; *7* — mecanism de antrenare a benzii; *8* — sac pentru depozitarea benzii folosite.

Factorii care pot influenţa rezultatul analizei spectrochimice prin metoda cu bandă sînt:

Banda trebuie să fie spectral pură, să aibă grosimea, lăţimea canalului adeziv şi adezivitatea perfect uniformă.

Este foarte important ca în timpul lucrului, canalul adeziv să fie centrat astfel, încît descărcările electrice să se producă chiar pe spaţiul acestui canal.

— Surplusul de material neaderat benzii se îndepărtează prin suflare şi aspirare cu aer, înainte ca banda să ajungă în spaţiul de scînteiere.

— Pentru reducerea autoabsorbţiei şi restaurarea condiţiilor de echilibru se suflă un jet de aer comprimat în spaţiul de scînteiere.

— Este recomandabil, ca la fiecare scînteiere cantitatea de probă din container să fie cam aceeaşi şi după fiecare scînteiere containerul să fie golit şi umplut din nou. Acest lucru este necesar deoarece materialul fiind foarte fin, are tendinţa de aglomerare şi astfel banda nu se alimentează uniform.

Electrozii sînt din grafit de puritate spectrală.

Vîrfurile lor de formă tronconică, trebuie să fie bine şlefuite şi după fiecare scînteiere electrozii se schimbă, se reascut folosindu-se din nou. Distanţa dintre electrozi se păstrează constantă.

PREGĂTIREA PROBELOR [2]

Se ştie că în orice metodă analitico-spectrală sursele de erori din probă provin din variaţii în ceea ce privesc dimensiunile particulelor, compoziţia chimică şi minerală. Înlăturarea acestor surse de erori, în cazul metodei cu bandă, se realizează printr-un tratament prealabil al materialului de analizat. Tratamentul probelor de analizat se poate realiza prin următoarele metode:

a. Măcinare cu fondant.
b. Topire cu fondant şi măcinare.
c. Schimbare de ioni şi măcinare.
d. Precipitare sub formă de sulfuri.

a. **Măcinarea cu fondant** este suficientă cînd compoziţia chimică şi minerală se păstrează de la o probă la alta, iar dimensiunile particulelor se uniformizează prin măcinare. În acest caz fondantul se introduce pentru a dilua elementele care se găsesc în concentraţie mare, micşorînd în acest fel efectele inter element şi influenţele asupra condiţiilor de excitare. O dată cu fondantul se introduce şi elementul de standard intern (referinţă).

Dimensiunea particulelor materialului care este analizat folosind metoda cu bandă, influenţează intensităţile liniilor spectrale în două feluri: volatilitatea unui anumit element este o funcţie a dimensiunii particulei elementului respectiv şi mai mult, cantitatea de material cu care se încarcă banda depinde de fineţea medie a probei.

De aceea o măcinare eficientă, care uniformizează dimensiunile particulelor, trebuie să fie şi reproductibilă. Adică, de la o probă la alta nu se admit variaţii de granulaţie. Acest lucru se poate verifica trecînd materialul de analizat printr-o sită de fineţe corespunzătoare (exemplu prin sita de 0,125 mm).

După această măcinare materialul supus analizei se amestecă cu fondant, într-o anumită proporţie (ex. 1:3 pînă la 1:20) şi se macină din nou, pentru a realiza omogenizarea fondantului cu materialul de analizat asigurîndu-se în acest fel şi o granulaţie mai fină care în general este de $\varnothing = 0{,}06$ mm.

O moară care asigură aceste cerinţe este moara rotativă fabricată de firma „Willy Bleuler — Elveţia".

S-a observat că eficacitatea morii se poate îmbunătăţi prin adăugarea unor agenţi de măcinare cum ar fi grafitul şi dimetilglioxima. Aceasta din urmă a dat cele mai bune rezultate.

În concluzie, măcinarea uniformizează dimensiunile particulelor materialului de analizat.

Pentru a se putea verifica dacă gradul de măcinare este suficient din punctul de vedere al granulometriei, se procedează astfel:

1. Se pregătesc o serie de probe folosind un anumit timp de măcinare (1 min). Se supun probele analizei spectrochimice folosind cuantometrul şi se reprezintă grafic concentraţia cîtorva elemente din probă în funcţie de intensitatea liniilor spectrale corespunzătoare. Se obţine pentru fiecare element cîte o curbă.

2. Se ia aceeaşi serie de probe şi se supune modului de lucru arătat la punctul 1 cu deosebire că timpul de măcinare va fi mai mare (2 min). Dacă curbele obţinute în acest caz se suprapun cu cele anterioare există siguranţa că timpul de măcinare ales prima dată este corespunzător. În caz contrar se măreşte timpul de măcinare şi se verifică din nou influenţa granulaţiei pînă la stabilirea timpului optim de măcinare.

Măcinarea cu fondant se poate folosi la minereuri de zinc, plumb, cupru şi diferite probe de soluri şi roci.

b. **Pregătirea probelor prin topire cu fondant şi măcinare** [3] este procedeul cel mai des folosit deoarece asigură o precizie şi o reproductibilitate bună. Această metodă se deosebeşte de cea anterioară prin faptul că materialul de analizat măcinat fin se amestecă cu fondant, se topeşte, şi topitura răcită se macină.

Prin topire se asigură omogenizarea chimică datorită dezagregării cu fondant.

Fondantul cel mai des utilizat are următoarea compoziţie:

$Li_2B_4O_7$, 67% ; SrB_4O_7, 23% ; Co_2O_3, 10%.

În acest caz tetraboratul de litiu are rolul de a dezagrega materialul supus analizei asigurînd şi o miscibilitate completă în topitură.

Tetraboratul de stronţiu creşte tensiunea superficială a topiturii şi viscozitatea în aşa fel încît topitura să se desprindă uşor de pereţii creuzetului.

Cobaltul introdus în fondant sub forma de oxid de cobalt are rolul de element de standard intern. Se preferă acest element ca standard intern deoarece are un număr mare de linii spectrale cu intensităţi adecvate în diferite domenii ale spectrului. Folosirea cobaltului ca standard intern este posibilă cînd din proba supusă analizei nu se cere determinarea cobaltului. El se poate înlocui cu alte elemente, ca de exemplu Ni, V, Cr.

Această metodă este aplicată cu rezultate bune la analiza zgurei şi aglomeratelor zinco-plumboase care au următoarea compoziţie:

	Zn	Pb	Cu	Fe	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3
Aglomerat, %	30–50	10–28	0–3	0–20	0–10	0–8	0–4	0–8
Zgură, %	0–15	0–3	0–3	20–45	10–30	8–30	0–4	0–8

c. **Schimbul de ioni şi măcinarea** [4] se pot folosi de asemenea pentru analiza probelor prin procedeul cu bandă. Metoda dă rezultate precise şi foarte reproductibile însă este ceva mai complicată şi mai greu de adaptat pentru analize de rutină.

În principiu se lucrează astfel: se dezagregă proba pe cale umedă apoi este trecută printr-o coloană cu schimbători de ioni unde are loc o separare în trei componente: cationi, anioni şi soluţia deionizată.

Cationii sînt fixaţi de cationit, iar anionii de anionit, şi pentru a face o separare uşoară între cele două tipuri de răşini dimensiunile lor sînt diferite astfel că printr-o simplă sitare se separă cationitul de anionit. Urmează apoi uscarea şi măcinarea schimbătorului de cationi.

Astfel s-a ajuns de la proba iniţială, prin intermediul fazei lichide, cînd se adaugă şi elementul de standard intern (referinţă) la o probă spectrală sub formă de pulbere, care se poate analiza prin metoda cu bandă.

Important este ca dezagregarea umedă să se facă în aşa fel încît elementele care ne interesează să apară în soluţie ca ioni pozitivi şi nu ca ioni negativi sau complecşi.

Acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

— Proprietăţile fizice şi chimice ale probei nu influenţează rezultatele obţinute;

— prezintă o precizie înaltă, datorită amestecului „atomic" a elementelor de analizat şi a standardului intern;

— etaloanele se pot obţine convenabil din soluţii sintetice de concentraţie cunoscută;

— se pot determina mai multe elemente în domeniile concentraţiei diferite şi materiale diferite.

Metoda se poate folosi pentru analiza soluţiilor, a minereurilor, sterilului, concentratelor, aliajelor, impurităţilor din metale etc.

d. Ultimul procedeu foloseşte precipitarea elementelor sub formă de sulfuri pe o hîrtie care are rol de colector. Amestecul de hîrtie şi sulfuri uscat se macină, iar apoi se procedează ca la metodele anterioare. Metoda este destul de complicată şi nu a cîştigat un cîmp larg de aplicare.

Probele pregătite după unul din procedeele enumerate se supun analizei spectrale folosind un cuanto-

metru prevăzut cu mașină cu bandă. Autorii au folosit un cuantometru A.R.L. (Elveția) compus din:

— spectrometru cu rețea de difracție avînd diametrul cercului Rowland de 1,5 m;

— stativ de scînteiere cu mașina cu bandă și masa Petrey;

— consola de citire cu calculator electronic.

Deși aparatura este destul de scumpă, prin avantajele care le oferă amortizarea cheltuielilor se poate realiza într-un timp destul de scurt făcînd rentabilă folosirea unor aparate de acest gen.

Bibliografie

1. Danielsson, A. Lundgren, F. și Sundkwist, G. În: Spectrochim. Acta, **2**, 1959, p. 122.
2. Danielsson, A. și Sundkwist, G. În: Spectrochim. Acta, **2**, 1959, p. 126.
3. Danielsson, A. Nilsson, I. și Sundkwist, G. În: Transact. AIME, **221**, 4 1961, p. 826.
4. *** Comunicarea prezentată de Dr. A. Danielsson la „Conferința de chimie analitică și spectroscopie aplicată din Pittsburg" din 5 martie 1959. Articolul a fost primit prin corespondență.

SCURTE COMUNICĂRI

A. Balog, L. Beu și, F. Gönczi: **Obținerea diciclohexilaminei prin reacție Leuckart modificată**

Pentru sinteza diciclohexilaminei, literatura indică mai multe metode generale: hidrogenarea catalitică a anilinei [1, 2] pentru care se cer condiții speciale, o presiune de 100 atm și o temperatură 150—200°C, obținîndu-se un amestec de ciclohexilamină și diciclohexilamină. O altă metodă este reducerea ciclohexanonei după Leuckart cu derivați ai acidului formic [3, 4] și în acest caz se obține un amestec de ciclohexilamină și diciclohexilamină, randamentele fiind în jur de 22—26%. Alte metode ce se referă la aminarea reductivă a fenolului cu amoniac și anilină [5] sau a ciclohexanolului [6], reducerea difenilaminei, prezintă aceleași inconveniente. În cazul nostru pentru reducerea ciclohexanonei s-a întrebuințat formiatul ciclohexilaminei în exces, mediul de reacție fiind acid acetic glacial. Întrucît ciclohexilamina și ciclohexanona sînt materii prime ușor accesibile, diciclohexilamina, substanță des folosită în sinteze peptidice, poate fi ușor preparată în condiții de laborator cu randamente relativ ridicate, peste 85%.

Partea experimentală

La un amestec format din 98 g ciclohexanonă și 50,6 g acid formic, sub agitare și răcire la 0°C, se adaugă prin picurare 148,5 g ciclohexilamină. La sfîrșitul adăugării amestecul de reacție se prinde în masă, agitarea ne mai fiind necesară. La acest amestec se adaugă 250 g acid acetic glacial și se refluxează timp de 3 ore, după care se răcește la temperatura camerei. Se adaugă 750 g apă, se corectează apoi *p*H-ul cu hidroxid de sodiu soluție 40% la *p*H = 8—9. Urmează apoi o agitare timp de două ore, după care se separă stratul organic uleios, se usucă pe carbonat de potasiu și se distilă la vid. Se prinde fracțiunea care distilă între 140—145°C/35 mm.

Randament: 156 g (86%); n_D^{22} 1,4855.

1. Forque, M. G. În: Ann. Chim. **15**, 1921, p. 291.
2. Wineus, Gh. și Adkins, H. În: J. Am. Chem. Soc. **54**, 1932, p. 310.
3. Wegler, R. și Frank, W. În: Ber. **70**, 1937, p. 1 279.
4. Wallach, O., Hüttner, K. și Attenburg, J. În: Ann. Chem. Pharm. **343**, 1905, p. 54.
5. *** Bv. fr. 669824/1929 în C.Z.I. 1930, p. 1 697.
6. Guyot, A. și Fournier, M. În: Bull. Soc. Chim. **47**, 1930, p. 203; Compt. rend. **189**, 1929, p. 927.

C. Manoliu, Sanda Ioniță și M. Mihăilescu: **O aplicație a microscopiei electronice în cercetarea unsorilor consistente**

Printre aparatele moderne de investigație folosite cu mult succes pentru cercetarea diverselor substanțe se numără și microscopul electronic.

Introducerea sa în laboratoarele de cercetări chimice a făcut ca în scurt timp să fie aplicat în cele mai diverse domenii. Astfel a fost folosit și pentru cercetarea unsorilor consistente. Se știe că o unsoare consistentă se compune în genere dintr-un ulei mineral sau sintetic înglobat într-un gel format de un săpun metalic, sau, în unele cazuri, dintr-un amestec de săpunuri. Drept săpunuri se folosesc cel mai frecvent săpunurile de calciu, sodiu și aluminiu. De asemenea, la unele unsori speciale se folosesc săpunurile de litiu, stronțiu, bariu, plumb, mangan și alte metale.

Uneori se folosesc și mai multe tipuri de săpunuri în aceeași unsoare. Proporția în care se adaugă săpunul față de ulei, într-o unsoare consistentă variază în limite foarte largi, de la 0,25 pînă la 50%. Proprietățile unsorilor sînt dependente în mare măsură de natura acestor săpunuri, de proporția în care sînt adăugate și, în special, de forma gelului pe care îl formează. De aceea identificarea și caracterizarea unei unsori ridică probleme dificile. Desigur, identificarea metalului, sau metalelor, din care a fost preparat săpunul nu ridică dificultăți. Cunoașterea formei gelului format de săpunul folosit nu mai poate fi făcută prin metodele clasice, cum ar fi, de exemplu, observarea unsorii cu un microscop optic, deoarece microscopul optic are o putere de mărire mult prea redusă pentru a permite observarea naturii, formei și structurii fine a gelului din unsoarea studiată. Aceasta deoarece particulele structurale ale gelurilor din unsori au mărimi care variază în jurul cifrelor de 100 pînă la 10 000 Å [1]. De aceea o astfel de cercetare nu este posibilă decît cu ajutorul unui microscop electronic, fiind necesară o putere de mărire cuprinsă între 10 000 X pînă la 40 000 X.

Folosindu-se de observarea structurii gelului dintr-o unsoare consistentă, se poate face și identificarea unei unsori necunoscute prin compararea imaginilor obținute cu unsori consistente cunoscute, deoarece fotografiile structurale ale gelului obținute la microscopul electronic [2], dau imagini caracteristice și reproductibile pentru un tip dat de unsoare.

Astfel, diverși cercetători au întocmit cataloage cu fotografii de geluri diferite din unsorile cercetate, care folosesc prin comparație la recunoașterea unei unsori. Importanța acestor fotografii, obținute la microscopul electronic este foarte mare, deoarece, după cum s-a arătat, proprietățile de ungere ale unsorilor consistente sînt foarte mult legate de aspectul și structura gelurilor săpunurilor constituente.

Aceasta deoarece în microscopia electronică principala problemă care se pune cercetătorului este aceea de a găsii metoda și tehnica cea mai adecvată pentru pregătirea preparatului care urmează să fie cercetat. Greutățile survin datorită faptului că preparatul de observat trebuie astfel pregătit încît să reziste vidului înaintat din aparat cît și bombardamentului produs de fasciculul de electroni din tunul microscopului avînd în același timp un contrast suficient pentru a se putea observa detaliile și a se obține o fotografie de calitate bună.

În cazul unsorilor se folosesc diverse tehnici de pregătire a probelor, cum ar fi tehnica suspensiei, tehnica secționării, tehnica ungerii pe film, tehnica aerogelului, a împachetării și alte tehnici derivate [3].

Metoda de lucru folosită pentru obținerea microfotografiilor din această lucrare are la bază principiul tehnicii suspensiei. O probă de unsoare de cercetat, de 50—100 mg, se aduce într-o eprubetă și se tratează cu un amestec de părți egale de eter de petrol (i.f. 33—60°C), *n*-heptan și benzină (i.f. 145—200°C) care dizolvă uleiul inclus în rețeaua formată de gelul săpunului, fără a o afecta. Dizolvarea se face prin spălări repetate cu cîte 5—10 ml dizolvant, prin agitare ușoară. Este contra indicată o agitare prea energică care ar putea produce rupturi numeroase ale rețelei, ceea ce ar îngreuia apoi caracterizarea și identificarea tipului de unsoare cercetat. Îndepărtarea dizolvantului se face prin decantare. Operația se repetă de 3—5 ori, pînă ce se îndepărtează tot uleiul. Reziduul nedizolvat, compus în cea mai mare parte din săpunul metalului care a intrat în compoziția unsorii, se agită ușor cu 2—3 picături de eter de petrol și cu ajutorul unei baghete se aduce o picătură din suspensie pe suportul din sită al microscopului care a fost în prealabil acoperit cu o peliculă de colodiu foarte subțire. Se folosesc de obicei site din Cu sau Ni cu 10 000 ochiuri pe cm², grosimea firului fiind în jur de 0,05 mm. Sita se acoperă cu o peliculă de colodiu obținut

prin picurarea unei picături de soluție 3% colodiu pe o suprafață de apă. Grosimea acestei pelicule trebuie să fie suficient de rezistentă și totodată să nu fie prea groasă căci în acest caz este distrusă de fasciculul de electroni al microscopului.

După ce se evaporă eterul de petrol și preparatul s-a uscat în aer, se trece la metalizarea sa, adică se acoperă cu un strat foarte subțire protector de metal care se depune prin evaporarea metalului sub vid. Pentru a se obține un contrast mai bun și pentru a se observa mai ușor detaliile preparatului, operația de depunere a metalului se face sub un unghi oarecare. Literatura de specialitate [4] indică în acest scop folosirea unor metale scumpe cum ar fi: osmiu, iridiu, platină, paladiu, uraniu sau aliaje ale acestor metale. În lucrarea de față s-a folosit ca rezultate bune o metalizare cu crom, sub un unghi de 15° față de sursa de evaporare. Proba odată metalizată este gata spre a fi observată la microscopul electronic. În scopul unei mai bune caracterizări și identificări a unsorii studiate se fac un număr mai mare de probe din aceeași unsoare, (cel puțin 10—15); astfel va fi posibil să se observe elementele caracteristice și reproductibile care predomină. În figura 1 este prezentată imaginea microscopică a gelului pe bază de săpun de litiu. Figura 2 prezintă imaginea gelului, tot pe bază de săpun de litiu; figura 3 prezintă unsoarea pe bază de săpun de sodiu; figura 4 prezintă unsoarea pe bază de săpun de calciu; figura 5 prezintă o unsoare bentonitică pe bază de complex de bariu, iar figura 6 prezintă o unsoare SMAR pe bază de săpun de litiu.

Toate fotografiile au fost făcute la microscopul sovietic EM-5, model 1961, cu lentile electromagnetice și o putere de rezoluție pînă la 20 Å, folosindu-se o putere de mărire în jur de 12 000 X. (Se menționează că microscopul permite măriri pînă la 90 000 X).

Din microfotografiile unsorilor studiate, se poate vedea clar că pentru fiecare unsoare se obține o imagine caracteristică care poate folosi la recunoașterea ei. Deoarece tehnica de lucru este extrem de simplă, uneori fiind necesar să se găsească un dizolvant adecvat tipului de ulei din compoziția unsorii, această metodă poate fi recomandată și pentru controlul fabricației unsorilor.

Aceasta deoarece structura gelului este influențată și de procesul tehnologic. Rezultă de aici importanța deosebită pe care o prezintă studiul unsorilor prin microscopul electronic.

1. Guba, F. și Vános, E. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 25, fasc. 1, 1960, p. 85.
2. Guba, F. Vános, E. și Fekérvari, A. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 31, fasc. 1—3, 1962, p. 101.
3. Vinogradov, G. V. și Siniț, V. V. În: Journal Inst. Petroleum, 47, nr. 455, 1961, p. 357.
4. Müller, H. Preparation von technisch-physikalischen Objekten für die electronenmikroskoische Untersuchung, Leiptzig, 1962.

◇ ◇ ◇ ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI ◇ ◇ ◇

Noi produse fitofarmaceutice

La Combinatul chimic — Borzești au fost elaborate tehnologiile de fabricație a unor noi produse fitofarmaceutice destinate agriculturii. Unul din acestea este acetatul fenil mercuric și fungicidul utilizat la tratarea semințelor de cereale și combaterea rapănului merelor. El poate fi aplicat atît sub formă de emulsie, cît și sub formă de pulbere fină.

Cercetătorii combinatului, în colaborare cu specialiștii de la ICECHIM, au elaborat și tehnologia unui nou insecticid, Toxafenul, cu largi utilizări în combaterea dăunătorilor în culturile de cereale, în pomicultură și în legumicultură.

O nouă unitate a petrochimiei românești

Pe platforma Combinatului petrochimic — Ploiești s-a conturat silueta metalică, masivă, a unui nou obiectiv: Fabrica de fenol și acetonă. Au fost montate utilajele și conductele pentru aprovizionarea cu materie primă, benzen și propilenă, furnizată de rafinăria Brazi. Noua unitate a petrochimiei românești urmează să intre în funcțiune în a doua jumătate a anului acesta, cu 6 luni mai devreme față de termenul stabilit, avînd o capacitate anuală de 15 000 t acetonă și 25 000 t fenol.

Într-un stadiu avansat se găsesc și lucrările de construcții-montaj la fabrica de dimetiltereftalat, proiectată să producă anual 14 000 t de produse, utilizate îndeosebi la fabricarea fibrelor poliesterice.

ARFO — TIP

Specialiștii Fabricii „ARFO" din Tg. Mureș au realizat noi tipuri de hîrtie fotografică „ARFO-tip", pe bază de emulsii de clorobromură de argint. Cu ajutorul noilor rețete s-au produs, astfel, primele cantități de hîrtie foto „bromograf", destinată cărților poștale ilustrate. În cursul acestui an, specialiștii de aici vor livra 550 000 m² din acest nou tip de hîrtie, din care se pot realiza circa 36 mil. de cărți poștale ilustrate.

De asemenea, a fost realizată și hîrtia fotografică „Document" sortiment cu largi utilizări în instituțiile științifice și de documentare tehnică pentru copierea unor documente și manuscrise, precum și pentru alte lucrări care necesită o hîrtie cu contrast puternic și o mare finețe granulometrică.

În construcție o instalație pentru fabricarea sulfatului de zinc

La Uzina chimico-metalurgică din Copșa Mică a început montajul utilajelor ce compun instalația pentru fabricarea sulfatului de zinc. Proiectată pentru o capacitate anuală de 8 000 t, noua instalație va fi echipată cu agregate și utilaje moderne realizate în cea mai mare parte la uzinele „Independența"-Sibiu și la Făgăraș. Întreg procesul de producție va fi automatizat și mecanizat, operațiile fiind conduse de la distanță.

Primele cantități de sulfat de zinc vor fi livrate la sfîrșitul acestui an.

O nouă stație de gospodărire a apelor industriale

La Uzina de alumină — Oradea a intrat în funcțiune noua stație de gospodărire a apelor industriale. Făcînd parte dintre obiectivele prevăzute în planul de extindere al uzinei orădene, noua stație a fost astfel concepută încît permite alimentarea procesului tehnologic și recircularea apelor curate separat de cele impurificate.

Sistemul de bazine, turnuri de răcire, de pompe de alimentare și recirculare a apelor, din care se compune noua stație, au dus la creșterea cu 200 m³/h a capacității de alimentare cu apă industrială a instalațiilor, acoperind astfel în întregime nevoile de consum ale Uzinei de alumină, atît la nivelul producție prevăzute pentru etapa I cît și pentru cea de-a doua etapă a extinderii acestui important obiectiv industrial. Prin capacitatea de recuperare a apelor curate, instalația va aduce totodată uzinei importante economii la consumul de apă industrială din rețeaua externă de alimentare.

Am reținut pentru dumneavoastră...

Dezvoltarea industriei chimice în perspectivă constituie în numeroase țări obiectul unor studii ample datorită proporțiilor pe care le-au luat în ultimii ani investițiile din această ramură industrială și a rolului pe care industria chimică îl deține în creșterea buneistări a întregii omeniri.

Din studiile efectuate rezultă că pe plan mondial industria chimică se va dezvolta în următorul deceniu într-un ritm foarte susținut, în medie de 1,5 pînă la de 2 ori mai mare decît cel al întregii industrii. În acest proces ascendent se întrevede și o schimbare structurală a producției atît în ceea ce privește procedeele folosite și produsele obținute cît și în ceea ce privește utilajele folosite pentru realizarea acesteia ca efect al cercetării susținute care se desfășoară pe plan mondial în acest domeniu. Această dezvoltare va atrage după sine și o reorientare a altor ramuri industriale importante în procesul de dezvoltare al societății și anume a industriei siderurgice, industriei materialelor de construcții, a industriei aparatelor de măsură și control și a industriei textile, care, în calitate de furnizor de materiale sau de cumpărători de produse chimice, sau în calitate de producători de mașini și dispozitive pentru utilizarea produselor chimice își vor profila producția în funcție de nevoile de dezvoltare și de posibilitățile de desfacere ale produselor chimice.

Una din cauzele principale ale dezvoltării în perspectivă a industriei chimice pe plan mondial constă în faptul că această ramură este în măsură să satisfacă nevoile de hrană, îmbrăcăminte, stare de igienă și sănătate, precum și de locuințe ale omenirii care se află în prezent într-un proces de adevărată explozie demografică. După unii experți populația globului va crește de la 3,5 miliarde locuitori în 1968 la 4,6 miliarde locuitori în 1978 situație în care, paralel cu necesitatea ridicării continue a nivelului de trai al populației existente, va trebui asigurată hrană, îmbrăcăminte, medicamente, locuințe etc., pentru cîte 180 000 oameni în plus zilnic. Aceste necesități reale nu pot fi satisfăcute decît printr-o dezvoltare sistematică a producției în îngrășăminte chimice, de produse fitofarmaceutice, de fibre sintetice, de coloranți, de materiale plastice și de rășini sintetice etc.

Pînă acum cîțiva ani, industria chimică a fost concentrată numai în cîteva țări ca S.U.A., U.R.S.S., Japonia, R. F. a Germaniei, Anglia, Franța și Italia unde s-a dezvoltat ca urmare a cercetărilor intensive axate pe lărgirea producției și crearea de produse noi. În ultimii ani însă industria chimică a început să se dezvolte intens în țările socialiste din răsăritul Europei, în R. P. Chineză, în Africa de Nord și în India și se apreciază că în următorul deceniu aceste țări vor deține un rol din ce în ce mai important pe piața mondială a produselor chimice, care vor cunoaște pieți noi de desfacere în țările slab dezvoltate din America de Sud, Africa și Asia.

Industria anorganică în următorul deceniu își va dubla producția ca urmare a necesarului mereu în creștere de clor, sodă, amoniac, acid fosforic și acid sulfuric atît pentru industria de îngrășăminte cît și pentru producția de produse organice. Dinamica de creștere a producției de substanțe anorganice se prevede a fi diferențiată pe produse astfel:

— Clorul va cunoaște indicii cei mai mari de creștere ca urmare a dezvoltării producției de materiale plastice, antidăunători și substanțe clorurate. În ceea ce privește tehnologia de obținere a clorului, evitarea formării hidroxidului de sodiu care rezultă ca subprodus din ce în ce mai greu de plasat a devenit o necesitate, așa încît în anii viitori, cerințele se vor axa pe găsirea unor procedee de obținere mai ieftină a clorului, fără hidroxid de sodiu.

— Carbonatul de sodiu va rămîne în continuare un produs de bază pentru industria sticlei urmînd să cunoască în următorul deceniu o creștere de 30—40%. Clorurii de calciu rezultată ca subprodus trebuie să i se găsească noi utilizări, întrucît principala utilizare actuală la dezăpezirea drumurilor pierde din ce în ce mai mult teren datorită ureei care este mult mai puțin corosivă pentru autovehicule și netoxică pentru animale.

— Producția de acid sulfuric va crește în special în țările industrializate; în țarile în care materiile prime nu permit o asemenea dezvoltare, se va trece la înlocuirea treptată a acidului sulfuric cu azotic la atacul fosforitelor.

— Producția de acid fosforic și de îngrășăminte fosfatice, precum și producția de amoniac și îngrășăminte azotoase va cunoaște o dezvoltare rapidă chiar în țările puternic industrializate exportatoare și în prezent de asemenea produse, întrucît se apreciază că în țările slab dezvoltate va fi greu de amenajat și exploatat platforme industriale mari cu consumuri corespunzătoare de utilități, în următorii zece ani.

Dezvoltarea producției de îngrășăminte implică un tonaj ridicat de utilaje și tehnologii speciale pentru realizarea acestora, cu eforturi corespunzătoare din partea industriei siderurgice și a industriei construcțiilor de mașini.

Din punct de vedere tehnologic se apreciază că atît metodele de obținere cît și sortimentele actuale de îngrășăminte nu vor suferi modificări substanțiale în următorul deceniu, trecerea pe alte procedee sau produse apreciindu-se a se desfășura în jurul anului 1980.

— Materialele plastice despre a căror eră se discută de mai bine de un deceniu, se apreciază că vor cunoaște o dezvoltare corespunzătoare posibilităților pe care le oferă, chiar după un deceniu. Specialiștii afirmă, nu fără justificări, că posibilitățile care se ascund în polimeri nu sînt nici cunoscute în întregime și nici folosite și că descoperirea și valorificarea acestora va face ca producția de polimeri să atingă la nivelul anului 1980, 30—35 mil. t.

Baza de materii prime pentru întreaga industrie organică se orientează tot mai mult pe țiței și gaze naturale datorită avantajelor economice pe care acestea le prezintă în raport cu cărbunele. În prezent în S.U.A. 95% din producția chimică organică folosește țiței și gaze naturale, în țările din vestul Europei 75%, iar în țările din răsăritul Europei 60%. Această tendință care se va menține în continuare în următorul deceniu în țările dezvoltate, se apreciază că nu se va repeta și în țările în curs de dezvoltare care nu dețin zăcăminte de hidrocarburi lichide și gazoase, dar în schimb dețin importante zăcăminte de cărbuni. Pe de altă parte studiile de perspectivă efectuate în S.U.A. și în alte țări ducînd la concluzia că prețul cărbunelui va suferi reduceri importante în următorii zece ani, a început să se dezvolte o largă activitate de cercetare axată pe valorificarea superioară a cărbunilor, rezultatele acestor lucrări urmînd să fie introduse în practică în momentul cînd prin scăderea de preț prevăzută, aceștia devin rentabili. Este posibil că în ultimile două decenii ale secolului nostru, cărbunele să își reia alături de țiței și gaze naturale o poziție centrală similară celeia deținute acum 3—4 decenii. O categorie de produse ale industriei chimice care va cunoaște o dezvoltare importantă în următorul deceniu o constituie fibrele sintetice care în prezent ocupă 35% din totalul

fibrelor folosite de industria textilă. În următorii cinci ani se apreciază că ponderea acestora va creşte la 60%, iar pînă în anul 1980 la 70–75%. Deşi consumatorul principal în perspectivă va rămîne omul, fibrele sintetice cunosc întrebuinţări tot mai largi în industrie.

Categorii de produse a căror dinamică în perspectivă se întrevede a fi de asemenea susţinută sînt: medicamentele, biostimulatorii, detergenţii, produsele cosmetice etc.

Beneficiile aduse de industria chimică au făcut ca dezvoltarea ei să fie continuă. Volumul producţiei mondiale de produse chimice a crescut de la 56 miliarde dolari în 1956 la 126 miliarde în 1966. Pentru anul 1970 se prevede un volum de producţie de 200 miliarde dolari, iar pentru anul 1980 peste 300 miliarde dolari. Beneficiile aduse de industria chimică sînt apreciate la 10% din valoarea vînzărilor care se prevăd a se menţine în deceniul următor, însă mult diferenţiate pe ţări. Astfel, în S.U.A., se întrevede o reducere simţitoare a beneficiilor nete ca urmare a pierderii anumitor pieţe externe în urma apariţiei unor alte ţări cu potenţial de export şi a dezvoltării unei industrii chimice proprii în ţările în curs de dezvoltare.

Efortul de investiţii în industria chimică în anul 1965 exprimat în milioane dolari şi în procente din valoarea vînzărilor, din cîteva ţări capitaliste este următorul:

	mil. dolari	*% din vînzări*
S.U.A.	2 590	7,2
R.F. a Germaniei	939	10,5
Franţa	393	7,1
Italia	364	8,1
Olanda	193	15,1
Belgia	120	13,6
Suedia	70	—
Norvegia	30	—
Anglia	712	11,2

În anii următori se întrevede o largă afirmare pe piaţa mondială de produse chimice a ţărilor socialiste. În această situaţie ţările din vestul Europei pentru a-şi menţine nivelurile de producţie preconizate vor trebui să facă eforturi suplimentare pentru dezvoltarea cercetării. Aşa-numita „lacună tehnică" de a cărui existenţă se plîng o serie de experţi din vestul Europei şi care se referă la rămînerea în urmă a acestor ţări în comparaţie cu S.U.A. şi Japonia cu privire la procedee mai noi, va trebui lichidată. Experţii consideră că pentru ţările din vestul Europei neglijarea cercetărilor proprii trebuie considerată ca o adevărată sinucidere economică şi că realizarea unei situaţii îmbunătăţite nu se poate obţine decît printr-o colaborare şi coordonare a activităţii de cercetare a tuturor factorilor interesaţi din aceste ţări, fiecare ţară suportînd cota-parte din cheltuieli. Aceste propuneri, departe de a fi realizate practic reflectă starea de alarmă cu privire la concurenţa de perspectivă care apare în domeniul industriei chimice ca urmare a dezvoltării acesteia în celelalte ţări. Se apreciază că pînă în anul 1980, industria chimică din Japonia, U.R.S.S. şi celelalte ţări socialiste va întrece în ceea ce priveşte volumul vînzărilor pe piaţa internaţională, S.U.A. şi ţările din vestul Europei.

În prezent industria chimică ocupă pe plan mondial o pondere de 9% din volumul întregii producţii industriale. La nivelul anului 1980 se apreciază că, cu toată dezvoltarea celorlalte ramuri, industria chimică va ocupa o pondere de 20%.

La acest nivel de dezvoltare o problemă care va crea dificultăţi importante o constituie lipsa de cadre cu pregătire superioară şi medie care se resimte tot mai mult în ţările din vestul Europei. Experţii din aceste ţări consideră ca exemplu pozitiv politica de formare a cadrelor tehnice din ţările socialiste şi ca un exemplu negativ lipsa de institute superioare şi de şcoli tehnice cu cadrele didactice corespunzătoare, precum şi experimentările permanente în politica de şcolarizare a R. F. a Germaniei.

Chem. Rund, 21, nr. 6; 7/1968.
Ind. Chim., 55, nr. 606/1968.

Activitatea de engineering chimic care se poate defini, în linii generale, ca totalitatea activităţilor legate de concepţia, calculul şi construcţia unei uzine pe baza unui proces chimic, îşi are originea în S.U.A. Această activitate s-a născut în anii din preajma celui de-al doilea război mondial din următoarele cauze:

— pe plan intern necesitatea realizării unor instalaţii de capacităţi cît mai mari implică menţinerea unui personal de specialitate pentru proiectarea, execuţia şi montajul utilajului şi punerea în funcţiune a instalaţiei, şi răspunderii corespunzătoare. Aceste activităţi neavînd un caracter de continuitate în cadrul unei aceleiaşi întreprinderi chimice, interesată în mod direct în dezvoltarea producţiei de produse chimice şi numai în mod indirect în cea de instalaţii, nu prezentau o rentabilitate corespunzătoare;

— pe plan extern, necesitatea valorificării unor procedee şi a utilajelor şi echipamentelor necesare industrializării acestora, sub forma unor furnituri complete care să permită livrarea instalaţiilor la „cheie" implică existenţa unor astfel de furnizori unici.

În prezent noţiunea de engineering include o gamă largă de activităţi de natură tehnică, economică şi comercială în care cea de proiectare este absolut obligatorie.

În ultimii ani a apărut noţiunea de furnizor general, cu termenul consacrat în vest de „contractor", care preia toate activităţile legate de realizarea unei instalaţii, activităţi pe care contractorul le realizează fie cu forţe proprii, fie în colaborare cu unităţi specializate ce devin în acest caz subfurnizori.

Indiferent de sfera noţiunii folosite, întreaga activitate depusă pentru realizarea unei instalaţii şi punerea ei în funcţiune este o activitate foarte avantajoasă, atît pe plan intern cît şi pe cel internaţional, deoarece este o prestare de servicii de înaltă calificare şi cu riscuri mari.

Întrucît industria chimică a devenit, în ultimii ani, un factor esenţial în dezvoltarea agriculturii şi a bunurilor de larg consum, nu există ţară, oricît este de dezvoltată sau de slab dezvoltată din punct de vedere economic, în care una din principalele căi de rezolvare a dificultăţilor economice să nu fie dezvoltarea industriei chimice. Ca urmare a acestei situaţii, activitatea de engineering a cunoscut în ultimile două decenii, o asemenea amploare încît în prezent nu există o ţară capitalistă oricît de mică care să nu aibe cel puţin o firmă proprie de engineering. (ex. Topsoe în Danemarca, Coppee Rust în Belgia sau Inventa în Elveţia).

În mentalitatea actuală din S.U.A., activitatea de engineering are un caracter cu adevărat internaţional. Este suficient să se menţioneze ca exemplu faptul că firma Badger deţine din totalul de 1 600 salariaţi permanenţi numai 650 pe teritoriul S.U.A., iar restul de 950 în sucursalele acesteia de la Londra, Haga, Anvers, Paris, Milano şi Madrid.

Repartiţia filialelor este determinată de prevederile fiecărei firme privind posibilităţile de desfacere ale engineeringului propriu. În anii de după război majoritatea firmelor de engineering Nord-americane şi-au înfiinţat filialele proprii în Anglia, Franţa, R. F. a Germaniei, Italia şi Spania, iar în ultimii ani, ca urmare a creerii unor întreprinderi proprii de engineering, în aceste ţări atît firmele americane cît şi cele vest europene şi-au deschis filiale sau birouri în Orientul mijlociu şi apropiat, în Africa şi în America centrală şi de Sud.

În general, activitatea inginerilor străini din aceste filiale sau birouri are ca scop cunoaşterea amănunţită a posibilităţilor de industrializare din ţara respectivă şi a problemelor ce se pun la realizarea unei instalaţii noi din punct de vedere al bazei de materii prime, al resurselor de utilităţi, posibilităţilor de calificare a cadrelor, a accesibilităţii licenţelor pentru ţara respectivă, a posibilităţii de plasare a produselor rezultate din instalaţia pe care o oferă, aceşti ingineri devenind pentru clienţii lor nişte consilieri valoroşi care le oferă sub formă de consultaţii sau studii, soluţiile cele mai avantajoase din punct de vedere economic pentru aceştia, urmărind bineînţeles în permanenţă să plaseze licenţele şi posibilităţile de furnitură ale firmelor pe care le deservesc.

Întreprinderile de engineering trebuie să dovedească în condiţiile unei concurenţe ascuţite, că cunosc cele mai bune soluţii pentru o anumită problemă valorificînd în modul cel mai superior posibil materiile prime cu investiţii şi cheltuieli de fabricaţie minime.

Această îmbinare de interese economice cu ample implicaţii tehnice, constituie o formă nouă de comerţ internaţional care implică o mare tehnicitate din partea celor care o exercită. Luînd exemplul filialelor nord-americane de engineering din Anglia şi urmărind reducerea exportului de capital preluat de acestea de pe piaţa engleză, în anii de după război în Anglia s-a creat o adevărată industrie a instalaţiilor chimice care numără în prezent nu mai puţin de 200 firme care proiectează şi fabrică instalaţii şi utilaje pentru industria chimică. Dintre acestea numai 45 de firme sînt furnizori generali de instalaţii şi fabricanţi de utilaje, iar alte 23 de firme sînt numai furnizori generali asigurînd furnitura numai prin colaborare. Profilul acestora

variază de la un număr limitat de tipuri de instalaţii la care deţin o experienţă proprie, la un număr larg în care contractorul cumpără alături de utilaje şi licenţa şi experienţa (Know-how) altor firme. Un exemplu caracteristic de un astfel de contractor îl constituie firma Power-Gas care deţine licenţe şi Know-how de la alte 30 firme din opt ţări amplasate pe trei continente, pentru nu mai puţin de 100 de tipuri de instalaţii.

În Anglia ca şi în celelalte ţări capitaliste de altfel, activitatea de furnizor general se exercită numai la instalaţiile mari, cum sînt cele din industria anorganică, petrochimică, precum şi în cea de fabricaţie a maselor plastice, cauciucurilor sintetice şi a fibrelor sintetice. Din literatura consultată rezultă că pentru industria de medicamente, lacuri şi vopsele, detergenţi, precum şi pentru coloranţi şi produse intermediare de mic tonaj, realizarea de instalaţii noi se face cu mijloacele şi experienţa proprie a titularului investiţiei, asemenea instalaţii neintrînd în profilul firmelor de engineering din Anglia şi din alte ţări capitaliste. Este de menţionat totuşi că din acest punct de vedere paleta de produse pentru care există întreprinderi de engineering specializate nu este unitară, R. F. a Germaniei, de exemplu oferind instalaţii la cheie pentru detergenţi, iar R. P. Ungară pentru unele medicamente de sinteză, de extracţie sau de biosinteză (Chemocomplex). În general apariţia unor întreprinderi de engineering specializate pe o anumită gamă de produse este determinată de numărul minim de beneficiari care să-i asigure o activitate cu caracter continuu.

Cu toate progresele făcute de firmele de engineering britanice a căror furnituri au totalizat în anul 1966, 698 mil. lire reprezentînd 298 instalaţii, experţii englezi consideră că industria instalaţiilor chimice din Anglia prezenta în anul 1967 o serioasă rămînere în urmă faţă de concurenţii nord-americani.

Analiza critică a situaţiei publicată în British Chemical Engineering 1/1967 arată că măsurile luate pentru dezvoltarea acestei activităţi şi anume: crearea lui British Chemical Engineering Contractor Association, precum şi înfiinţarea de către stat a unui centru de date tehnice de proiectare (Design Data Service) şi achiziţionarea a două calculatoare electronice pentru proiectare sînt cu totul insuficiente. În lucrarea menţionată se subliniază că industria britanică de instalaţii chimice este handicapată de lipsa de date statistice pe care le deţine industria similară din S.U.A.

Pentru remedierea acestei situaţii se propune înfiinţarea unor servicii de cercetare a pieţii (Market Research) şi a determinării tendinţelor de perspectivă de către contractor în colaborare cu organizaţiile de stat.

De asemenea se propun măsuri organizatorice corespunzătoare reducerii duratei furniturilor la care constructorii de utilaje britanici nu sînt competitivi cu cei din S.U.A.

O altă deficienţă a industriei instalaţiilor chimice britanică este considerată lipsa de tehnologii proprii şi necesitatea de a se recurge la licenţe din S.U.A., R. F. a Germaniei şi Japonia, pentru multe din instalaţiile pe care le oferă. Pentru remedierea acestor deficienţe se propune extinderea activităţii de cercetare în universităţi şi industrie şi o mai strînsă colaborare între cercetători şi proiectanţi, pentru industrializarea unor procedee originale englezeşti.

Această problemă sesizată şi de o serie de firme vest-germane şi franceze porneşte de la ideea că principalii actuali cumpărători de instalaţii la cheie şi anume ţările mai puţin dezvoltate în această ramură, vor renunţa în perspectivă pe măsura cîştigării unei experienţe proprii şi a dezvoltării unei industrii proprii de utilaje, la achiziţionarea de instalaţii la cheie, cumpărînd într-o etapă viitoare în afara licenţei şi Know-how-ului numai utilajele cu complexitate mare, fapt ce va reduce sensibil volumul actual de afaceri al firmelor de engineering din vestul Europei. Previziuni de acest fel sînt publicate în R. F. a Germaniei şi cu privire la perspectiva furnizării de instalaţii în ţările socialiste.

În Franţa firmele de engineering proprii s-au dezvoltat după anul 1950, ca urmare a apariţiei unor tot mai numeroase filiale de engineering nord-americane şi engleze şi a necesităţii inerente de a reduce exportul de capital legat de activitatea acestora. În anul 1964 sub patronajul Ministerului industriei s-a înfiinţat un Comité de Liaison de l'engineering Chimique Français (C.L.E.C.), care informează pe membrii săi (birouri de proiectări şi construcţii, precum şi constructorii de utilaj) asupra proiectelor de dezvoltare a industriei chimice din diferite ţări pentru a le cerceta şi a elabora oferte, organizează misiuni de studii franceze în străinătate şi invită misiuni de studii străine în Franţa.

De asemenea C.L.E.C. informează pe cei interesaţi asupra posibilităţilor pe care le oferă engineering-ul francez şi industria constructoare de utilaje din Franţa şi asigură participarea industriei franceze la conferinţe, colocvii, expoziţii internaţionale. În R. F. a Germaniei şi în Italia activitatea de engineering a luat o mare amploare în aceeaşi perioadă ca şi în Anglia, majoritatea firmelor folosind licenţe şi Know-how-uri achiziţionate de la alte firme din aceeaşi ţară sau din străinătate. În general, se poate afirma că în ţările din vestul Europei în ultimii ani s-a dezvoltat o puternică industrie proprie a instalaţiilor chimice ca urmare a necesităţii dezvoltării unei industrii chimice proprii, cît şi datorită unei conjuncturi deosebit de favorabilă determinată de exportul masiv de instalaţii complete în ţările socialiste din răsăritul Europei, dornice de o dezvoltare rapidă a industriei chimice.

În ceea ce priveşte construcţia de rafinării, engineering-ul este în continuare deţinut în vestul Europei de sucursalele firmelor americane de specialitate.

Urmărind evoluţia profilului şi volumului activităţii de engineering pe piaţa capitalistă, se relevă tot mai net tendinţa desprinderii acestei forme de activitate de la industria chimică deţinătoare de brevete şi apropierea ei tot mai mult de cea a construcţiilor de utilaje.

Proporţiile şi complexitatea problemelor ce apar la construcţia unei uzine chimice moderne implică specializarea unui personal competent care nu poate avea o continuitate în activitatea curentă a unei uzine de produse chimice care, aşa cum afirmă unii autori, preferă să plătească o sumă aparent suplimentară pentru responsabilitatea şi garanţia de a primi instalaţia la cheie, decît să se ocupe direct de toate problemele tehnice şi organizatorice, fără a avea garanţia unor parametri funcţionali certi în termenele pe care le asigură un contractor.

Întreprinderea de engineering achiziţionează de la diverse întreprinderi chimice licenţe şi experinţă (Know-how) în exploatare a unor instalaţii şi colaborează cu aceştia la punerea în funcţiune a noilor instalaţii contractate. O societate de engineering bine organizată achiziţionează cele mai competitive licenţe şi Know-how-uri întrucît numai cu ajutorul acestora poate realiza un număr cît mai mare de instalaţii indiferent de faptul că deţinătorul brevetului este din aceeaşi ţară sau din alta. Probleme deosebite apar în ultimii ani în plasarea de instalaţii chimice în ţările în curs de dezvoltare.

Instalaţiile chimice sînt, în general, foarte costisitoare şi datorită evoluţiei tehnice rapide în acest sector, acestea se demodează foarte repede. Ţinînd seama de concurenţa deosebit de vie ce apare pe piaţa produselor chimice la care preţurile manifestă în perspectivă tendinţa de scădere în timp ce investiţia specifică manifestă o tendinţă de creştere, la stabilirea capacităţilor de producţie ale noilor instalaţii se prevăd a se menţine rentabile numai instalaţiile de capacităţi foarte mari, a căror producţie depăşeşte în general nevoile unei ţări în curs de dezvoltare. De aceea în ultimii ani oferirea unei tehnologii avantajoase, precum şi a unor credite de lungă durată au devenit condiţii insuficiente pentru obţinerea unei comenzi în ţările în curs de dezvoltare. Pentru cumpărătorul de instalaţii din aceste ţări furnizorul de instalaţii trebuie să devină un partener tehnic, financiar şi comercial. Acest punct de vedere expus unor misiuni O.N.U. în Iran, Israel, Chile, Venezuela, Mexic şi America centrală impune contractorilor forme noi de organizare.

Pe de altă parte pentru activitatea de perspectivă, contractorii trebuie să ţină seama că măsura dezvoltării acestor ţări, furnitura acestora se va limita la activitatea de engineering propriuzisă, şi la furnitura de utilaje de complexitate mare pe măsura dezvoltării unei industrii proprii constructoare de maşini. În această situaţie exportul de activităţi intelectuale se va dezvolta în perspectivă, cu precădere în acele ţări în care se desfăşoară o amplă activitate de cercetare proprie.

În prezent, însă şi în viitorul apropiat ţările în curs de dezvoltare constituie cea mai bună piaţă pentru constructorii de utilaje care nu pot fi încă plasate direct datorită faptului că livrarea acestora se face de obicei prin contractorii instalaţiei.

Faptul că această metodă este practicată cu interese reciproc avantajoase atît pentru uzina constructoare de utilaje, cît şi pentru contractor, a fost sesizat şi de Banca Internaţională pentru Reconstrucţie şi Dezvoltare, care acordă credite ţărilor în curs de dezvoltare pentru industrializarea acestora. Pentru a curma această cale de scumpire a instalaţiei, Banca menţionată analizează eficienţa economică a proiectelor şi avizează numai pe acelea care prezintă avantaje nete şi sînt elaborate numai de firme de engineering independente şi de prestigiu şi care nu au înglobat în structura lor constructorii de utilaje.

Pentru a apăra interesele naţionale ale Franţei unde majoritatea societăţilor de engineering aparţin unor grupuri industriale, un grup de Bănci franceze au organizat întreprinderi de engineering independente, sub denumirea de SOFRE, prima întreprindere de acest fel fiind SOFRELEC, întreprindere de engineering specializată în sectorul electrotehnic.
Sînt în curs de organizare întreprinderi similare în domeniul minelor, transporturilor şi telecomunicaţiilor, chimiei, petrochimiei şi siderurgiei. Indiferent de îngrădirile legale impuse unei întreprinderi de engineering pentru a putea oferi o instalaţie cu credite acordate de Banca Internaţională pentru Reconstrucţie şi Dezvoltare, inginerii puşi să elaboreze documentaţii de proiectare favorizează prin natura lucrurilor proprii lor furnizori. Această cale, care constituie practic principalul mijloc de vînzare al utilajelor, determină societăţile bancare să găsească noi forme de colaborare financiară pentru a susţine activitatea întreprinderilor de engineering şi a uzinelor de utilaj din ţara din grupul industrial respectiv. Dintre acestea forma de oferire de instalaţii la cheie prin schimb direct de mărfuri constituie o metodă preferată de livrare.

Chem. Ing. Tehnik, 1; 2/1968.
Inform. Chim. aug. 1967.
Europ. Chem. News, sept. 1967.
British Chem. Eng. 12, I, 1967.

PROBLEMELE LEGATE DE LIMITAREA BAZEI MATERIILOR PRIME CU SULF şi indirect a utilizării acidului sulfuric la fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor, au pus în faţa tuturor cercetărilor sarcina realizării unor tehnologii eficiente utilizînd atacul cu acid azotic al rocii fosfatice.
În scurt timp urmează să intre în funcţiune o instalaţie cu o capacitate de 1 500 t/zi nitrofosfaţi proiectată în întregime pe baza unui procedeu pus la punct în Norvegia.
Principalele caracteristici ale acestei tehnologii sînt următoarele:
Roca fosfatică este atacată cu acid azotic rezultînd acid fosforic şi azotat de calciu. Azotatul de calciu este cristalizat şi apoi transformat în azotat de amoniu şi carbonat de calciu prin reacţia sa cu amoniac şi bioxid de carbon. O altă alternativă, mai puţin uzuală în condiţiile actuale, o constituie concentrarea azotatului de calciu şi granularea sa, putînd fi livrat astfel ca un îngrăşămînt cu circa 15% azot.
Apele mume rezultate după cristalizarea azotatului de calciu sînt neutralizate cu amoniac şi transformate într-un îngrăşămînt compus de tip N-P.
Leşia rezultată cu conţinut de fosfaţi de amoniu este concentrată în evaporatoare, amestecată cu săruri de potasiu, granulată, răcită, sitată şi amestecată cu un agent antiaglomerant. Peste 95% greutate din îngrăşămîntul granulat este constituit din granule cu dimensiuni cuprinse între 1—4 mm.
Cuva de atac nitric este un vas din oţel antiacid prevăzut cu agitator. Dacă se utilizează rocă fosfatică cu un conţinut scăzut în P_2O_5, cuva este urmată de un separator pentru reţinerea nisipului şi a materialului inert din minereu. Sub aspectul eficienţei tehnico-economice, un rol major îl are în acest procedeu cristalizarea şi separarea azotatului de calciu tetrahidratat.
Procedeul actual norvegian se bazează pe un patent mai vechi care utilizează o serie de cristalizatoare care lucrează discontinuu, programarea alternativă a exploatării lor ducînd la continuitatea procedeului. Cristalele obţinute în acest fel au mărimea uniformă, ceea ce permite filtrarea continuă a pulpei cu uşurinţă şi separarea turtelor pe un filtru rotativ prevăzut cu o ţesătură metalică antiacidă cu deschideri de 5 mm.
Construcţia acestui filtru, care este exploatat la o depresiune uşoară, face obiectul unui alt patent norvegian. Turta obţinută este spălată cu acid azotic şi cu apă. Temperatura finală de cristalizare determină eficienţa operaţiei de separare a azotatului de calciu şi solubilitatea în apă a fosfaţilor obţinuţi. Deoarece cerinţele pieţii mondiale se îndreaptă în special pentru îngrăşăminte cu fosfor cu mare solubilitate în apă, în prezent se lucrează la o temperatură de circa —5°C, ceea ce duce la îndepărtarea a 1 400 kcal/t de P_2O_5, respectiv la creşterea costurilor de fabricaţie.
O altă fază importantă în această tehnologie o constituie neutralizarea pulpei. În acest scop *p*H-ul soluţiei se ridică treptat la circa 6, în circa trei etape pentru a se putea controla viscozitatea şi precipitarea ionului de calciu rezidual. Căldura de neutralizare a amoniacului destul de ridicată duce la evaporarea apei din pulpă, care este redusă şi mai mult prin evaporare în mai multe trepte. Pulpa concentrată poate fi amestecată cu clorură sau sulfat de potasiu şi trecută la granulare, într-un turn din beton. Un turn de granulare cu un diametru de 20 m şi o înălţime de 60 m, are o capacitate de 1 500—2 000 t/zi. Temperaturile în interiorul turnului sînt alternativ de circa 80°C şi respectiv de circa 50—60°C la ieşirea de la granulare.
Solubilitatea îngrăşămîntului cu P_2O_5 în apă s-a ridicat la peste 85%.
Flexibilitatea procedeului permite realizarea unei game largi de îngrăşăminte compuse. Astfel, pe lîngă sortimentele obişnuite cu raportul N: P: K de 23-23-0, 17-11-15, 14-9-22 şi 15-9-15 se mai pot obţine şi tipurile 30-10-0, 28-14-0, 20-30-0, 13-20-20, 16-16-18, 23-11-11, 15-15-22 şi 13-13-26.
Din estimările preliminare făcute de posesorii procedeului rezultă că o instalaţie cu o capacitate de 600 000 t/an din sortul 17-17-17 avînd 85% din P_2O_5 solubil în apă, costă circa 10 mil. dolari la care se mai adaugă circa 50% costuri reprezentînd costul utilajului din afara limitei platformei.

★

O NOUĂ INSTALAŢIE DE ACID FOSFORIC se va pune în funcţiune în Anglia în scopul valorificării acidului sulfuric rezultat într-un sector de metalurgie neferoasă. Instalaţia realizată pe o singură linie tehnologică are următoarele caracteristici:
Capacitatea: 244 t P_2O_5/zi sub formă de acid fosforic de concentraţie 50—54%.
Produs secundar: gips (1 200 t/zi)
Consumuri specifice
Rocă fosfatică: 800 t/zi
Acid sulfuric: 700 t/zi
Apă: 11 400 m³/zi
Energie electrică: 5 000 kWh
Personal: 3 oameni/schimb.
Valoarea instalaţiei se apreciază la circa 5,5 mil. dolari.

★

O PRIMĂ INSTALAŢIE PENTRU FABRICAREA PROTEINELOR DIN PETROL va fi pusă în funcţiune în Lavera (Franţa), în cursul anului 1970.
Ca materie primă urmează să se folosească motorina (circa 10 t pentru o tonă de proteină), care în acelaşi timp îşi ameliorează calitatea prin deparafinare. Deşi în prezent s-au întreprins numeroase cercetări pe scară pilot, aceasta este singura instalaţie industrială. S-au făcut cercetări pentru producţia proteinelor din gaz metan.

De curînd a fost dată în funcţiune în Anglia o nouă fabrică pentru obţinerea diborurii de crom. Utilizarea majoră a acestui produs, care conţine 28% bor şi 69% crom, livrabil sub formă de granule sau praf, o formează industria metalurgică.

★

Fabricarea şi utilizarea ierbicidelor bipiridinice a cunoscut o dezvoltare impetuoasă în ultima vreme. Ele se folosesc în mai mult de 97 de ţări, la cele mai diferite plantaţii şi culturi ca de exemplu cauciuc, cafea, ceai, banane, cacao, citrice, păşuni, cartofi, bumbac, cereale, precum şi în irigaţie. În special pentru banane şi cafea, tratarea acestora este hotărîtoare. În 1968, importul de asemenea produse (Gramexan şi Reglan) al ţărilor din răsăritul Europei va ajunge la un milion lire sterline, dublu faţă de 1966.

★

Un nou procedeu de obţinere a caprolactamei, a fost experimentat cu succes într-o instalaţie-pilot la Frankfurt. Caprolactona, intermediar în fabricarea nylonului 6, reprezintă o cale nouă de obţinere a caprolactamei. Procedeul porneşte de la ciclohexanonă pe care o oxidează la lactonă ciclică, cu acid peracetic. Acidul acetic pus în libertate este reciclat, procedeul lucrînd astfel fără produse secundare.
Acest procedeu prezintă un interes deosebit deoarece oferă o nouă cale de obţinere a caprolactamei, înlăturînd dezavantajele procedeului clasic, care are la bază reacţia Beckmann cu formarea sulfatului de amoniu, produs secundar, în cantitate de 1,8 t/t de caprolactamă.

★

În Franţa la Mazingarbe a fost dată în funcţiune prima fabrică de obţinere a deuteriului după un procedeu grefat pe fabricarea amoniacului. Metoda are la bază cercetări originale efectuate în această ţară şi constă din recuperarea deuteriului din hidrogen, în

primul stadiu de purificare, înainte de a merge la sinteză, folosind un catalizator dizolvat în amoniac lichid.

★

În Japonia la Tokuyama a început construirea, în două etape, a unei instalații care va produce 6 000 t/an cloropren și 4 300 t hexametilendiamină, urmînd a ajunge apoi la 10 000 t/an respectiv 11 000 t/an hexametilendiamină, după procedeul B. P., folosind ca materie primă clorul, și butadiena aceasta obținută la rîndul ei din acetilenă.
Cloroprenul monomer va servi la fabricarea cauciucului, iar hexametilentetramina la obținerea nylonului 66.

★

În Anglia, a fost dată în exploatare o conductă de lungime 222 km pentru transportul continuu al etilenei sub formă de gaz, alimentînd astfel cu materie primă două mari uzine. Construcția a fost începută în iunie 1966 și s-a terminat la sfîrșitul anului 1967.

★

În Republica Federală a Germaniei, a început fabricarea la scară industrială a α-naftilaminei extrapură, (pentru sevin) un produs care conține mai puțin de 0,5 % β-naftilamină, după un procedeu original. Metoda obișnuită duce la un produs cu 4—5% β-naftilamină, substanța ale cărei proprietăți nedorite sînt bine cunoscute.

★

În Canada la Belledune Point este în construcție o fabrică de îngrășăminte compuse, care va produce anual 350 000 t fosfat diamoniacal. Investițiile sînt apreciate la 19 mil. dolari. Acidul sulfuric necesar obținerii acidului fosforic va fi aprovizionat de la o topitorie de plumb-zinc din apropiere. Situată în apropierea unui port, fabrica conferă cele mai favorabile condiții de transport atît a materiei prime cît și a produselor finite.

★

Prima instalație industrială de desulfurare a hidrocarburilor reziduale, a fost dată în funcțiune în Japonia în cadrul rafinăriei de la Chiba, aplicînd procedeul catalitic Isomax. Conținutul în sulf scade astfel de la 3,9% la mai puțin de 1%, fapt care contribuie la reducerea poluării atmosferei.
O a doua instalație, care aplică același procedeu, este în curs de realizare în Kuweit.

★

În Suedia la Malmo, a fost dată în funcțiune, la sfîrșitul anului 1967, prima instalație de negru de fum din peninsula Scandinavă, de capacitate 22 000 t/an. Construcția a durat un an și jumătate și a costat 90 mil. coroane. Majoritatea produsului, peste 90%, se folosește în industria cauciucului, iar restul în industria cernelii, pentru imprimerie, material plastic etc. Automatizarea instalației este foarte avansată, doi operatori pe schimb fiind suficienți pentru a realiza buna funcționare.

★

La Szolnok în R. P. Ungară a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului trecut fabrica de bisulfit, și a început construcția liniei a doua cu o capacitate de 8 000 t. De asemenea a intrat în funcțiune unitatea de criolit care produce experimental. În cursul anului 1968, se prevede intrarea în funcțiune a instalației de coloranți pudră, precum și fabrica de îngrășăminte compuse.

★

În Elveția institutul Battelle a început un studiu privind stabilirea viitorului îngrășămintelor lichide, în mod deosebit pentru țările Europei Occidentale în contextul mondial.
Obiectivele principale ale acestui studiu sînt: locul pe care îngrășămintele lichide îl ocupă în industria îngrășămintelor în general; estimarea efectului schimbării tehnologiei asupra producției (distribuției) consumului; necesarul de îngrășăminte lichide în 1975 pe baza parametrilor tehnici, economici și sociali; tehnologiile aplicate și posibile, precum și gama de produse rezultate.
Rezultatele studiului întreprins va interesa atît sectorul producător cît și cel consumator, precum și pe fabricanți de utilaje de transport, mobilizînd astfel toți factorii pentru reducerea rămînerii în urmă în Europa, a acestui sector industrial.

★

Pe baza experienței cîștigate în urma exploatării uzinei de la Witehaven, Anglia, cu o capacitate de 400 000 t/an acid sulfuric și tot atît ciment, după procedeul Marchon folosind ca materie primă anhidritul, dată în folosință încă din 1955, firma Power-Gas va comercializa procesul în întreaga lume. Se pare, că noua metodă are din ce în ce mai mulți adepți odată cu creșterea prețului sulfului și a lipsei acestuia pe piața mondială.

★

În SUA a început construirea rezervoarelor din plastic armat cu fibre de sticlă, pentru depozitarea acidului fosforic și a îngrășămintelor lichide, de capacitate cuprinsă între 140 și 200 m³. S-a dovedit practic că asemenea rezervoare sînt economice, iar din punct de vedere mecanic se comportă foarte bine la coroziune.

★

Un nou procedeu de recuperare a sulfului din gazele de combustie a fost experimentat cu succes la scară pilot în S.U.A. Acesta constă în barbotarea gazelor, nerăcite în prealabil, într-o baie de săruri topite care transformă anhidrida sulfuroasă în sulfiți iar anhidrida sulfurică în sulfați. Se pot utiliza diferite amestecuri de săruri, dar cele care au dus la rezultatele optime nu au fost publicate, constituind obiectul brevetului. Procedeul permite utilizarea gazelor cu un conținut de pînă la 30% compuși sulf. Regenerarea chimică a băii duce la hidrogen sulfurat care apoi e transformat în sulf sau acid sulfuric, în timp ce sărurile se recirculă. Se prevede industrializarea procedeului într-o instalație în curs de realizare.

★

În Anglia a început fabricarea pe scară industrială a *N*-metilpirolului, ca urmare a extinderii domeniilor de utilizare a acestuia. Folosit inițial ca antioxidant și inhibitor în reacțiile de condensare a solvenților cloruraţi utilizați la decaparea metalelor, acesta și-a găsit și alte domenii de întrebuințare ca de exemplu: stabilizator al dietilglicolilor și combustibililor pentru motoarele cu reacție, reactiv organic în reacțiile tip Diels-Alder etc.
În S.U.A. la Ashtabula a început construirea unei instalații care va produce bioxid de titan, folosind ca intermediar clorura de titan. Capacitatea de producție prevăzută este de 250 000 t/an și va intra în funcțiune la sfîrșitul anului 1969. Produsul finit va fi utilizat la obținerea vopselelor.

★

În urma verificării procedeului într-o stație pilot, privind polimerizarea propilenei în fază gazoasă, la Wesseling în Republica Federală a Germaniei a început construirea unei fabrici, care va produce anual 24 000 t. Rășina va fi comercializată sub numele de Novolen și se pretează cel mai bine la obținerea peliculelor de polipropilenă.

★

Un nou procedeu de obținere a politetrafluoretilenei se aplică industrial în S.U.A. prin darea în funcțiune a uzinei de la Calvert.
Noul produs denumit Tetran se realizează pe o cale nouă care constă în polimerizarea unei hidrocarburi fluorurate în scopul obținerii tetrafluoretilenei monomer, care după purificare, este polimerizat și transformat în rășină.

★

Un nou procedeu pentru obținerea azotatului de amoniu neaglomerabil a fost pus la punct în Statele Unite și experimentat pe produse care au fost depozitate mai mult de doi ani. Înainte de a avea loc diferitele schimbări cristaline ale azotatului, în topitură se adaugă un amestec de săruri complet solubile în aceasta. Procedeul este competitiv cu alte metode de reducere a aglomerabilității azotatului de amoniu.

★

Două noi fabrici de îngrășăminte compuse NPK au fost date în funcțiune în Cehoslovacia la Lovosice primele de acest fel care aplică separarea azotatului de calciu tetrahidrat prin răcire după un procedeu original pus la punct în această țară. Capacitatea instalată a ambelor fabrici este de 700 t/zi îngrășăminte compuse și 120 000 t/an azotat de calciu.
O instalație similară, dar de capacitate mai mare este în curs de realizare în Spania de firma Kaltenbach, deținătoarea licenței.

RECENZII

E. CIORĂNESCU: **Medicamente de sinteză**, Editura tehnică, Bucureşti, ed. a 2-a, 1966, 742 p.

O dată cu ediţia a doua a acestui tratat, autorul nu s-a mărginit la completarea elementelor noi care au apărut în acest domeniu de la tipărirea primei ediţii, ci procedînd cu deosebită grije în selecţionarea şi ordonarea materialului faptic acumulat pe parcurs ne-a oferit un tratat revizuit în deplină concordanţă cu viziunea modernă a acestui subiect.

Continuînd punctul de vedere acceptat în ediţia precedentă, tratatul cuprinde în afara medicamentelor de sinteză propriuzise şi medicamentele de origine animală, cele obţinute prin biosinteză sau extracţie din produse vegetale, ţinînd seama de legătura strînsă care există între aceste clase de substanţe şi de tendinţele moderne ce se manifestă în acest domeniu. Plecînd de la produşi naturali se caută prin transformări chimice să se modifice proprietăţile farmacologice în sensul creşterii eficienţei, al selectivităţii de acţiune şi al reducerii toxicităţii lor.

După cum rezultă din enumerarea capitolelor, ca şi în ediţia precedentă, elementul fundamental îl constituie organizarea materialului faptic pe principiul activităţii farmacologice, iar în gruparea interioară a capitolelor se folosesc, în măsura posibilităţilor, criterii chimice în următoarea succesiune: 1) anestezice generale; 2) hipnotice şi sedative; 3) substanţe psihofarmacologice; 4) medicamente analgezice, antitermice; 5) anestezice locale; 6) medicamente cu acţiune stimulantă asupra sistemului nervos central; 7) medicamente simpaticomimetice; 8) agenţi blocatori adrenergici; 9) medicamente parasimpaticomimetrice; 10) medicamente parasimpaticolitice, spasmolitice; 11) agenţi blocatori neuromusculari şi ganglionari; 12) histamina şi medicamente antihistaminice; 13) medicamente cu acţiune diuretică; 14) medicamente cardiovasculare; 15) substanţe de contrast; 16) înlocuitori de plasmă; 17) vitamine; 18) hormoni; 19) chimioterapice; 20) antimalarice; 21) sulfonamide; 22) chimioterapia tuberculozei; 23) antibiotice; 24) medicamente cu acţiune anticanceroasă.

Alături de capitolele clasice au fost introduse — prin eliminarea combinaţiilor arsenului, bismutului şi antimoniului cu acţiune chimioterapică şi a substanţelor cu acţiune bactericidă, insecticidă şi vermifugă — două capitole noi, de mare actualitate, ca substanţele psihofarmacologice şi medicamentele cu acţiune anticanceroasă. Au fost dezvoltate capitolele ce tratează medicamentele cu acţiune diuretică şi antidiuretică. Au fost tratate mai pe larg şi aprofundate medicamentele cardiovasculare, cu referire în special la agenţii hipertensivi, unde au fost luate în consideraţie şi celelalte clase de substanţe care prin acţiunea lor indirectă sînt utilizate în tratamentul maladiilor hipertensive. Capitolul privind hormonii a fost restructurat şi s-a introdus date noi, în concordanţă cu ultimile cercetări care se referă la hormonii steroizi.

Prin prezentarea aspectelor medicale în partea introductivă a fiecărui capitol, prin selecţionarea cu deosebită grijă a cazurilor şi substanţelor reprezentative, precum şi a trimiterilor bibliografice corespunzătoare, prin prezentarea relaţiilor între structura chimică şi activitatea farmacodinamică, ilustrată deseori prin tabele, prin alegerea celor mai potrivite soluţii tehnice în prepararea substanţelor medicamentoase, tratatul se adresează unui cerc foarte larg de cititori. El este util atît studenţilor cît şi chimiştilor organicieni, biochimiştilor, cercetătorilor ştiinţifici şi doctoranzilor ce se ocupă cu sinteza şi studiul farmacologic al substanţelor medicamentoase, precum şi personalului tehnico-inginerese din industria chimico-farmaceutică.

Tratatul este util de asemenea ca îndreptar pentru farmaciştii şi medicii din reţeaua sanitară, punîndu-le la îndemînă un material documentar prelucrat cu competenţă în domenii moderne şi dificile, mai greu de asimilat din sursele primare de documentare.

Stilul sobru, concis, riguros ştiinţific contribuie la lectura uşoară a acestei cărţi.

I. CADARIU: **Chimie fizică 1.** Editura tehnică, Bucureşti, 1967, 539 p., 262 fig., 52 tabele

În literatura noastră au apărut puţine lucrări de nivel superior consacrate chimiei fizice. Unele traduceri din maghiară sau rusă au completat acest gol, dar şi acestea nu erau de dată prea recentă. Cărţi cu scop strict didactic serveau şi pentru documentarea sau reîmprospătarea cunoştinţelor specialiştilor din diverse ramuri, interesaţi în probleme de chimie fizică. În această situaţie este binevenită iniţiativa de a edita o lucrare mai amplă de chimie fizică, care să facă faţă necesităţilor menţionate. Încredinţînd elaborarea lucrării unor cadre din învăţămîntul superior a căror activitate în acest domeniu este bine cunoscută, s-a urmărit a asigura condiţiile optime pentru reuşita acestei iniţiative. Ca urmare, lucrarea va cuprinde trei volume, fiecare scris de alţi autori. Primul volum apărut, este consacrat structurii atomului şi moleculei. Volumul următor va cuprinde stările de agregare şi termodinamica chimică, iar ultimul electrochimia, cinetica chimică şi chimia suprafeţelor. Desigur, un prim obiectiv al autorilor este acela de a face cunoscute pe baza celor mai recente date de literatură, concepţiile moderne adoptate în diverse ramuri ale chimiei fizice. Ca atare, cartea are ca scop nu numai reîmprospătarea cunoştinţelor unor specialişti, ci şi punerea lor la curent cu cele mai noi realizări în aceste domenii. Astfel cartea capătă o importanţă deosebită ştiut fiind că dezvoltarea cercetărilor sau adoptarea unor tehnologii moderne în industrie, obligă la o bună cunoaştere a aspectelor teoretice, respectiv a chimiei fizice.

Autorul primului volum a căutat permanent să prezinte materialul într-o formă cît mai uşor accesibilă. Nu sînt evitate demonstraţiile matematice; acestea sînt redate în text astfel încît să servească pentru o bună însuşire a noţiunilor, fără însă a îngreuna înţelegerea clară a fenomenului. S-a căutat a se pune accentul pe cunoaşterea substratului fizic fiind cel mai util pentru cazurile din practică. Tot în acest sens s-a urmărit a da unele analogii care să uşureze urmărirea textului, cîştigînd astfel interesul cititorului.

În prima parte este tratată constituţia atomului. Arătînd cele mai moderne metode folosite în studiul structurii atomului, se scot în evidenţă cele mai noi concepţii adoptate. După cunoaşterea structurii atomului şi a naturii corpusculare a luminii, se face o introducere în spectroscopia atomică. Tot în această parte a cărţii se dau elemente de mecanică cuantică şi studiile asupra spinului electronic.

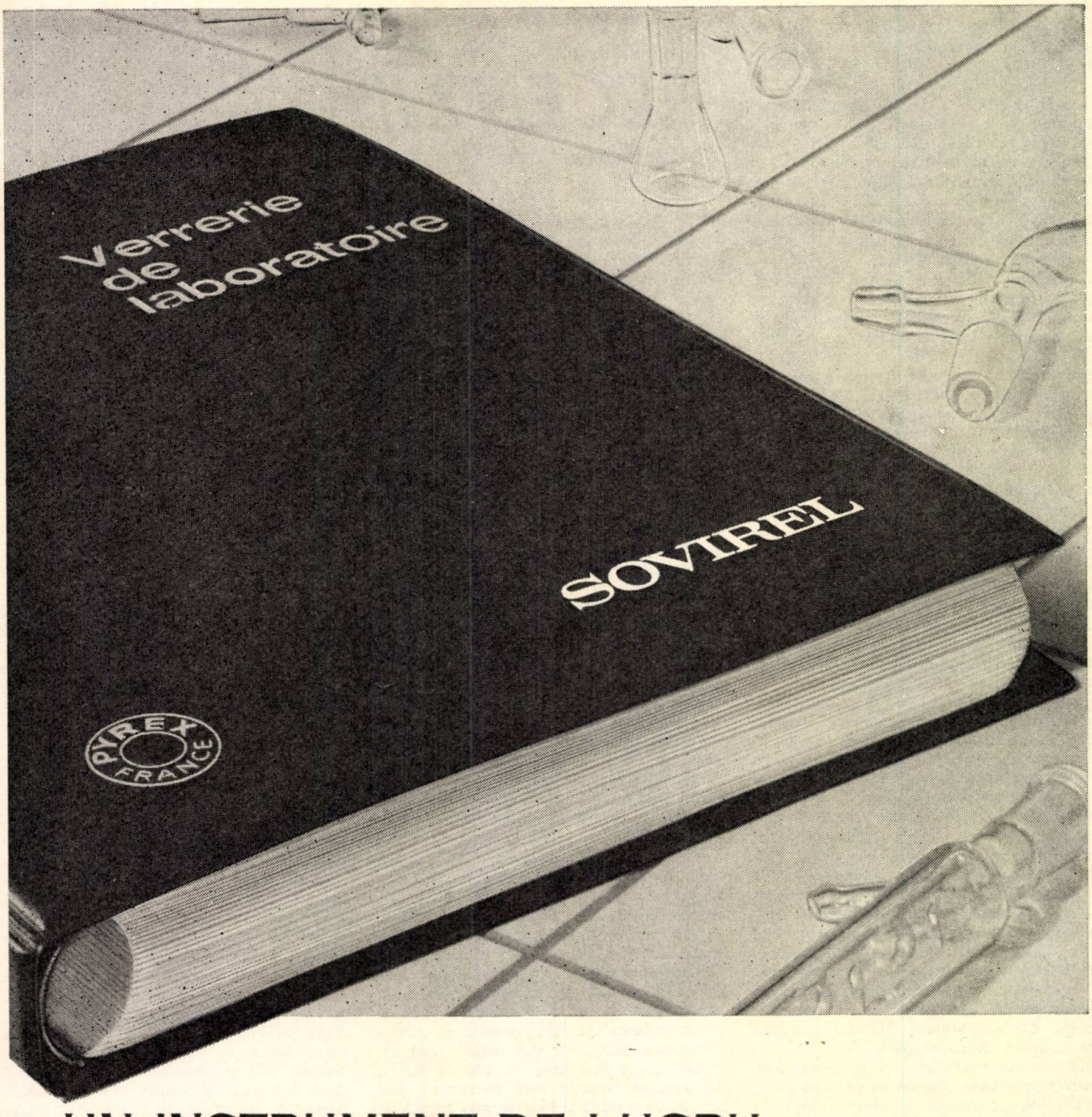
Pentru nucleul atomic s-a consacrat a doua parte din carte unde se arată modul cum s-a ajuns la concepţiile moderne despre construcţia nucleului. Dezintegrarea radioactivă şi studiul radiaţiilor sînt tratate făcînd o introducere în domeniu şi cuprinzînd aspectele mai importante. În mod similar sînt tratate reacţiile nucleare pentru care se dau numai date esenţiale.

Dezvoltînd în mod special structura moleculei, este expus sistematic şi complet un material privitor la modul de formare a legăturilor chimice şi se discută pe larg diverse tipuri de legături. În continuare, după studiul configuraţiei geometrice a moleculei şi o introducere în magnetochimie, sînt prezentate detaliat proprietăţile electrice şi optice ale moleculei. Aspectele teoretice discutate sînt legate de numeroase aspecte aplicative. În ultimul capitol se descriu spectrele moleculare subliniindu-se în mod deosebit importanţa acestora pentru studiul distanţelor interatomice, unghiurilor de valenţă, tăriei legăturilor etc.

Deşi în unele cărţi apărute recent la noi, multe din aceste aspecte sînt mult mai dezvoltat tratate, fiind cărţi de strictă specialitate (de exemplu „Spectroscopia atomică şi moleculară"), prin modul cum este prezentat materialul, cartea corespunde bine scopului propus.

REVISTA DE CHIMIE organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu, nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, bd. N. Bălcescu nr. 16. Cont 136—402—13 Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti, Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti. Index 43404



UN INSTRUMENT DE LUCRU ÎN LABORATORUL DV.

Sovirel, specialist european în domeniul sticlei pentru scopuri tehnice, a editat noul său catalog de sticlărie de laborator. Catalog, iată un cuvînt impropriu pentru a caracteriza o astfel de lucrare, deoarece este vorba de fapt de o adevărată „enciclopedie" a sticlei și a aplicațiilor sale multiple în laborator. Mai mult, prin amploarea sa, prin prezentarea sa elegantă, prin ilustrațiile sale numeroase și atrăgătoare, ar putea să împodobească biblioteca dv. . . . dacă nu ar fi menit să devină, în permanență, unul dintre cele mai prețioase instrumente de lucru pentru dv. Noul catalog al sticlăriei de laborator vă va fi trimis gratuit pe baza unei simple cereri.

SOVIREL

27 rue de la Michodière, Paris 2e
France D & G 30—404

Pentru a primi gratuit noul catalog de laborator SOVIREL, trimiteți acest cupon sau scrieți la SOVIREL — 27, rue de la Michodière — Paris 2e — France

NUMELE .....

ÎNTREPRINDEREA .....

DOMENIUL DE ACTIVITATE .....

ADRESA .....

MEDICAMENTE UMB BUCUREȘTI

B-DUL ION ȘULEA NR. 246

LIVREAZĂ ÎNTREPRINDERILOR PRODUCĂTOARE DE PRODUSE ALIMENTARE:

VITAMINA C DE UZ ALIMENTAR

Acid ascorbic (VITAMINA C) sub formă de pulbere cristalină albă.

Conținut minim în acid ascorbic 94%.

Vitamina C joacă un rol important în procesul de nutriție, stimulează procesele de oxido-reducere-tisulară și are acțiune antitoxică și antiinfecțioasă.

Organismul uman și animal, avînd posibilitatea să sintetizeze Vitamina C, este necesară administrarea ei fie prin folosirea de concentrate naturale sau tratament medicamentos.

Necesarul de Vitamina C în organismul uman și animal e mare, deoarece ea participă activ la toate procesele celulei vii, iar excesul nu e dăunător.

Nu s-au observat simptome toxice chiar în cazul folosirii unor doze orale 3—5 g/zi.

Prezența Vitaminei C în alimentația zilnică e o necesitate vitală pentru organismul uman și animal, întrucît lipsa ei produce oboseală, rezistență scăzută la infecții, apatie etc.

Avînd în vedere rolul Vitaminei C în organismele vii, pe piața mondială sînt prezentate din ce în ce mai mult produse alimentare de larg consum vitaminizate, sub denumirea de „aliment vitaminizat".

Vitamina C are rolul de a compensa pierderile datorită procedeelor tehnologice, la conservarea și depozitarea legumelor.

Vitaminizarea conservelor de legume și fructe are drept scop ridicarea conținutului vitaminic la o valoare cît mai ridicată, pentru a compensa lipsa vitaminelor în alimentația de iarnă și primăvară.

Pe lîngă rolul său vitaminizant, Vitamina C exercită și un rol important asupra stabilității unor preparate alimentare.

Schimbările de culoare și gust pe care le suferă fructele și legumele în timpul prelucrării, datorită unor reacții enzimatice, pot fi evitate prin introducerea unui agent reducător, cum ar fi acidul ascorbic.

În cazul produselor congelate, acidul ascorbic acționează ca antioxidant și inhibitor al reacțiilor enzimatice, în scopul menținerii culorii, aromei și texturii produselor.

Alimentele care se vitaminizează cu acid ascorbic sînt:

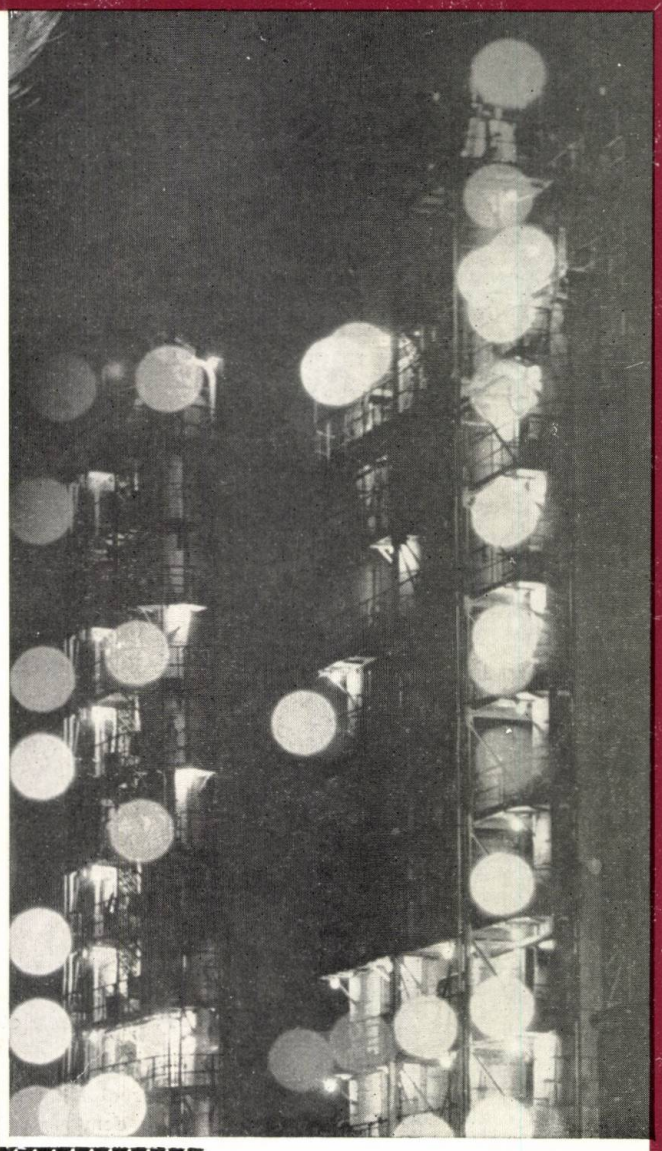
COMPOTURI, CONSERVE DE FRUCTE ȘI LEGUME, PEȘTE, VINURI, BOMBOANE ȘI CARAMELE.

MODUL DE PREZENTARE

Pungi de polietilenă introduse în pungi de hîrtie de: 1, 5 și 10 kg, sau ambalaje la cererea beneficiarului.

UZINA DE PRODUSE SODICE

GOVORA



Produce și livrează:

SODĂ CALCINATĂ:

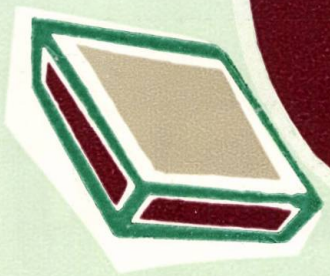
— *calitate extra* — Na_2CO_3 — 99%;
— *calitatea superioară* — Na_2CO_3 — 98,8%.

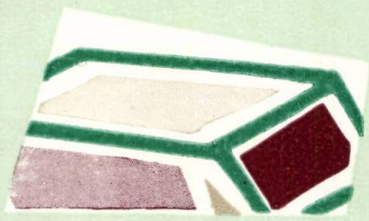
SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— *calitate superioară* — NaOH — 98,7%;
— *calitatea I* — NaOH — 97,2%

SILICAT DE SODIU:

solid: — *neutral* $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— *alcalin* $\left(\frac{1}{2}\right)$;
lichid: 38/40° Bè.





NEFERAL

UZINA CHIMICO-METALURGICĂ NEFERAL

Șoseaua Biruinței, 100, București

Produce și livrează :

Aliaje de cupru

Cupru fosforos
Bronz cu staniu în blocuri

Alamă laminabilă

Alamă turnată în blocuri

Plumb și aliaje de plumb

Plumb tehnic
Aliaj antifricțiune pe bază de staniu și plumb
Aliaje tipografice
Aliaje de plumb pentru învelit cabluri telefonice
Aliaje de plumb pentru acumulatori

Aliaje de zinc

Aliaje de zinc turnate în blocuri
Aliaje de zinc granulos

Aliaje de aluminiu

Aliaje de aluminiu-cupru-siliciu pentru turnarea în cochile
Aliaje de aluminiu
Aliaje de aluminiu-cupru-granule

Aliaje de lipit și sudură

Aliaje staniu-zinc (AS11) pentru metalizarea aluminiului
Aliaj de lipit în formă de sîrmă și de tub cu miez decapant
Aliaje de lipit pe bază de staniu-plumb cu adaos de argint
Aliaje de lipit AS1 pe bază de cadmiu și zinc
Aliaje staniu-zinc cu adaos de bismut și cadmiu
Aliaje de lipit AS41, pe bază de argint, zinc, cadmiu și cupru
Aliaje de lipit Sn—Pb și Sn—Pb—Sb în blocuri și vergele
Pastă de lipit pe bază de cositor PASTOLIP 61
La cerere, uzina NEFERAL execută orice tip de aliaj neferos

Pigmenți și săruri anorganice

Oxid de zinc tehnic
Bioxid de staniu cl. I-a
Trioxid de Antimon
Carbonat de bariu
Litopen

livrează:

- Sodă calcinată grea, greutate volumetrică 1 kg/l
- Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3
- Sodă caustică 96—98% NaOH
- Sodă caustică soluție 39—40% NaOH
- Bicarbonat de sodiu alimentar
- Bicarbonat de sodiu farmaceutic

UPSOM

- Silicat de sodiu solid 1/2
- Silicat de sodiu solid 1/3
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, d_4^{20} 1,36—1,38
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,67—1,71
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,39—1,43
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,50—1,56
- Silicat de sodiu lichid densitate relativă, 1,47—1,50
- Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67%
- Clorură de calciu cristalizată

— Ionosil

— Sodil

— Carbonat de magneziu tehnic

— Carbonat bazic de magneziu farmaceutic

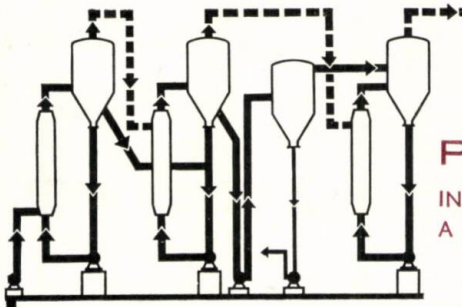
— Oxid de magneziu tehnic

— Oxid de magneziu farmaceutic

UPSOM

UZINELE DE PRODUSE SODICE

OCNA MUREȘ Str. RĂZBOIENI Nr. 1



PROIECTĂM ŞI CONSTRUIM

INSTALAŢII INDUSTRIALE PENTRU REALIZAREA ECONOMICĂ A DIVERSELOR PROCESE ÎN

chimie
biochimie
industria alimentară
industria textilă
industria frigorifică
industria sărurilor
industria oţelului

Instalaţii de cristalizare pentru obţinerea următoarelor produse: clorură de amoniu, clorură de potasiu, azotat de potasiu, sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, sulfat de cupru, sulfat de fier, sulfat de zinc, sulfat de nichel, sulfat de mangan, sulfat de magneziu, carbonat de sodiu, citrat de amoniu, fosfat disodic, fosfat trisodic, borax, acid boric, săruri de anilină, acid tartric, acid maleic, acid fumaric, acid oxalic.

Instalaţii pentru obţinerea apei potabile din apă de mare.
Instalaţii pentru obţinerea sării de bucătărie din sare gemă sau apă de mare.
Instalaţii de degazare a oţelului pentru cochillii, creuzete şi a oţelului turnat. Instalaţii de fermentare pentru biosinteza acizilor organici.

MESSO

STANDARD-MESSO DUISBURG

GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H. & CO.

41 DUISBURG, Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 24906 · Telex: 0855632 · Telegramme: Standardmesso

UZINA *Policolor* BUCUREŞTI

Bd. Ion Şulea nr. 309. Sectorul III. Telefon: 22.36.51 ; 22.00.73

PRODUCE:

- Grunduri solubile în apă tip Stollaquid după licenţa Peter Stoll
- Emailuri cu uscare la cuptor după licenţa Peter Stoll
- Vopsele pentru construcţii
- Răşini poliesterice nesaturate tip VIAPAL după licenţa Vianova

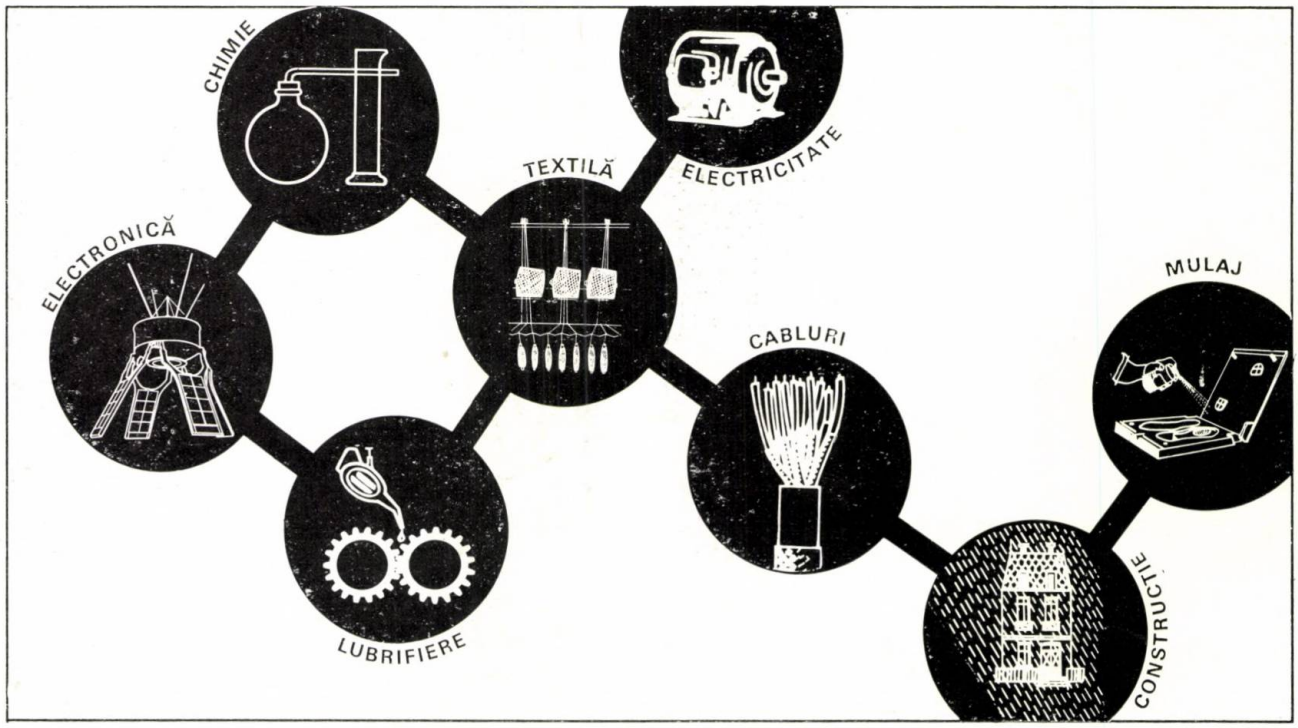
— Aplicabil în procedeul:
— imersie
— flow-coating
— stropire
— pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare etc.
— pentru aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane.
— pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.
— pentru lacuri şi pentru prelucrare în industria maselor plastice.

PRODUSELE NOASTRE SE FABRICĂ ÎN INSTALAŢII MODERNE CU CELE MAI CURATE MATERII PRIME ŞI POT SATISFACE CELE MAI EXIGENTE CERINŢE ÎN APLICAREA LA SISTEMUL DVS. DE VOPSIRE.

SISS
SILICONES

SOCIETE INDUSTRIELLE DES SILICONES

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 13.500.000 FRANCS - R.C. SEINE 55 B 4959
10, avenue Franklin-D.-Roosevelt - Paris 8e - FRANCE tél. 225.95.89



O SOLUȚIE SILICONICĂ .....

Stabilitate termică
Neutralitate chimică
Putere hidrofugă
Imiscibilitate cu substanțe organice
Tensiune superficială redusă
Proprietăți electrice excelente

1. EMULSII

Scoatere din forme — Hidrofugare — Înmuiere (de turnare)

2. UNGERE ȘI PREPARAREA COMPUȘILOR

Ungere — Etanșare — Scoaterea din forme (de turnare)
Compuși cu bisulfuri de molibden „Molyslip"

3. FLUIDE

Produse cosmetice. Agenți de întreținere
Aditivi pentru vopsele — Ungere.
Aditivi pentru spume poliuretanice
Uleiuri pentru pompe de difuzie
Fluide hidraulice — Scoaterea din forme (de turnare)

4. ELASTOMERI „SILASTENE"

Formarea — Extruderea — Impregnarea.
Acoperire cu strat protector — Acoperirea

5. ELASTOMERI LA RECE

Executarea formelor — acoperirea cu strat protector
Cauciucare — Adeziune — Etanșare.

6. AGENȚI ANTISPUMANȚI

7. AEROSOLI

Scoaterea din forme de turnare — Antispumanți — hidrofugare

8. RĂȘINI ȘI LACURI

Vopsele — Lianți și aditivi — hidrofugare
Izolații electrice.

9. ADEZIVI

TALON DE DECUPAT

Domnul.....

Adresa .....

Întreprinderea.....

Pentru orice informații tehnice sau vizite ale tehnicienilor noștri, vă rugăm a ne retrimite acest talon de răspuns indicînd adresa dvs. exactă.

ELAWOX

PUDRĂ PENTRU AFECŢIUNI CUTANATE

Un preparat foarte concentrat de peroxid de hidrogen cu proprietăţi superioare antimicrobiene şi, antimicotice, precum şi antiflogistice şi de formare a granulaţiei

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE BERLIN

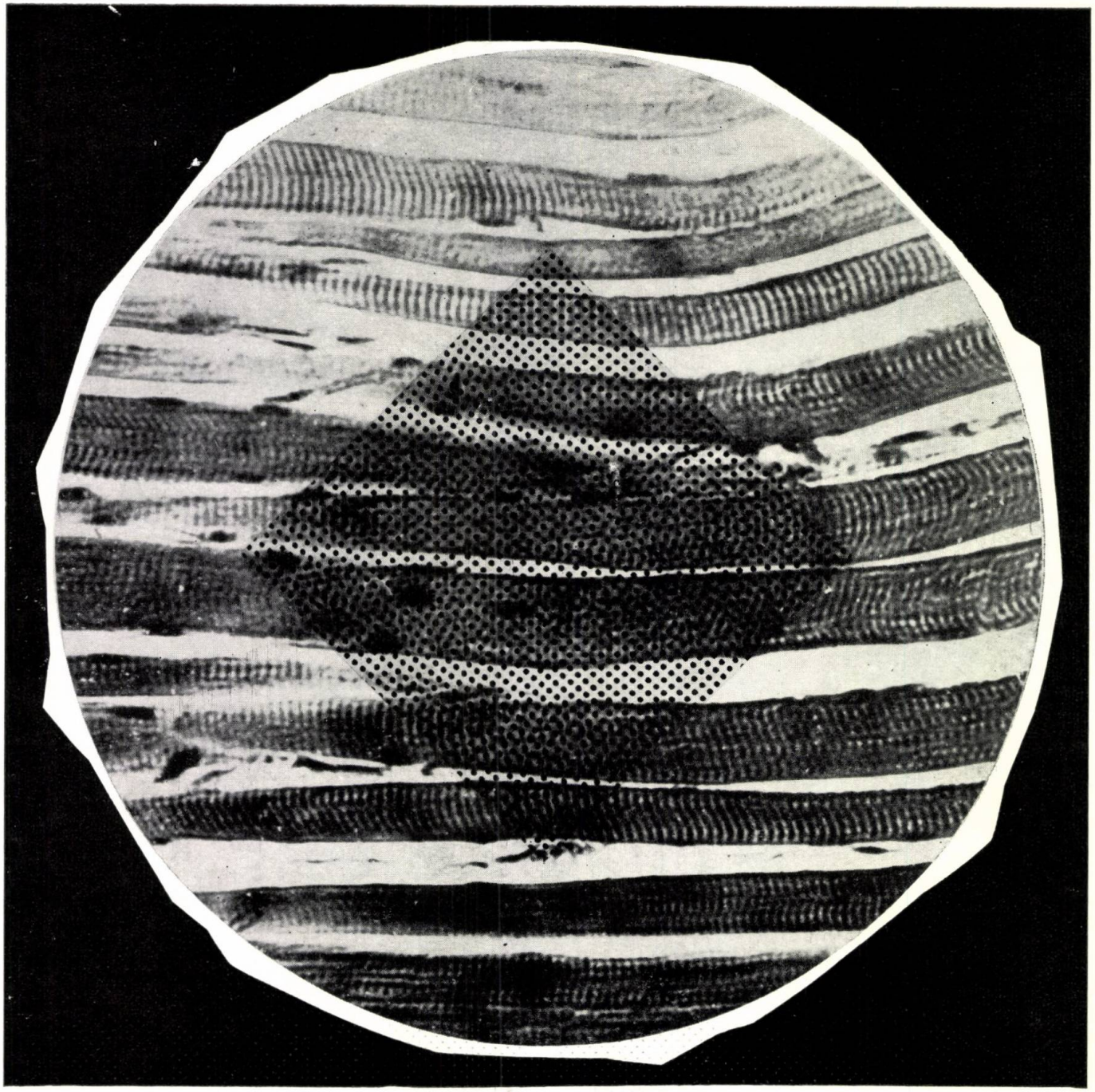
Exportator:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH

1199 BERLIN-ADLERSHOF,
Glienicker Weg 125—127

Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru Produse Farmaceutice şi Chimice e.V.

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



GELASPON®

Un burete de gelatină, steril și resorbant pentru oprirea hemoragiilor și pentru tamponare.

VVB PHARMAZEUTISCHE INDUSTRIE BERLIN

Exportator:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT–
UND IMPORTGESELLSCHAFT mbH

1199 BERLIN–ADLERSHOF
Glienicker Weg 125–127

GERMED

Membră în Uniunea Mărcilor depuse pentru produse farmaceutice și chimice e.V.

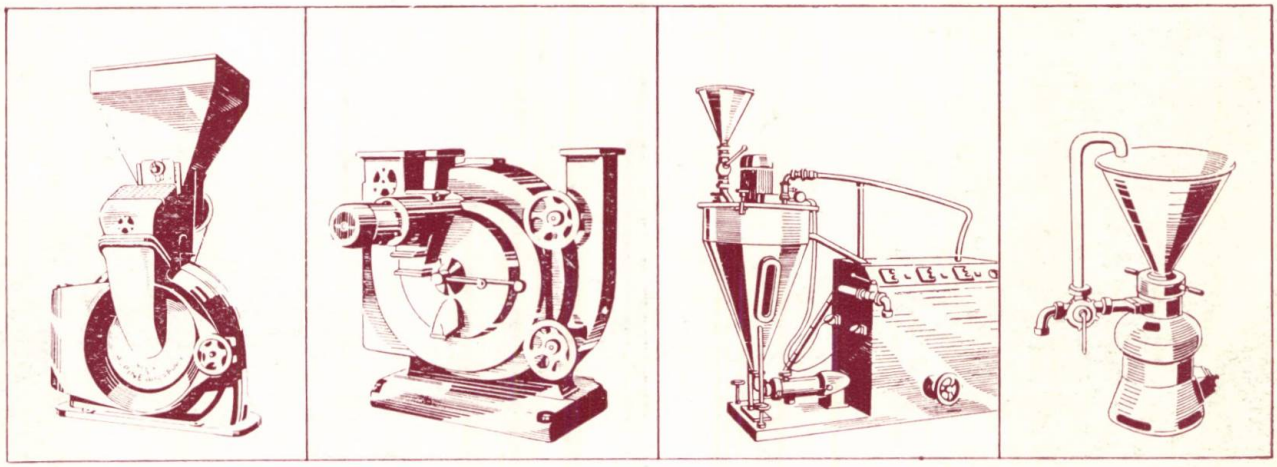
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Specialiștii

din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.
Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori de sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni), separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR. *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali, materiale fibroase, îngrășăminte, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 2/ Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

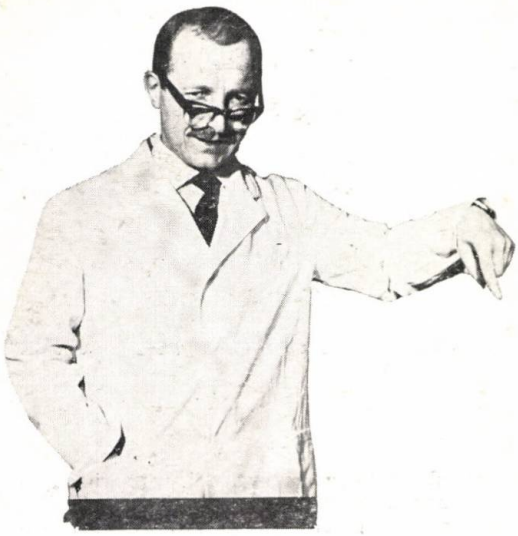
CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost odată reglate, par fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

FRYMA AG

Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București



MECHANIK PRÜFGERÄTE MEDINGEN

APARATURĂ PENTRU CONTROLUL VAPORIZĂRII, TIP 624

pentru determinarea pierderilor prin vaporizare, a lubrifianților, pînă la limita de temperatură de 350°C

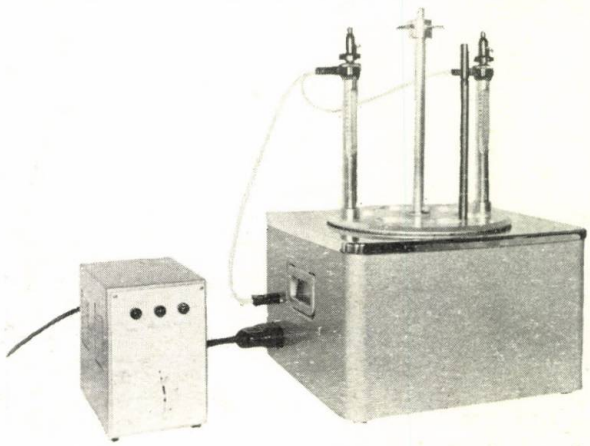
APARATURĂ UNITARĂ PENTRU CERCETAREA GRADULUI DE ÎMBĂTRÎNIRE, TIP 632

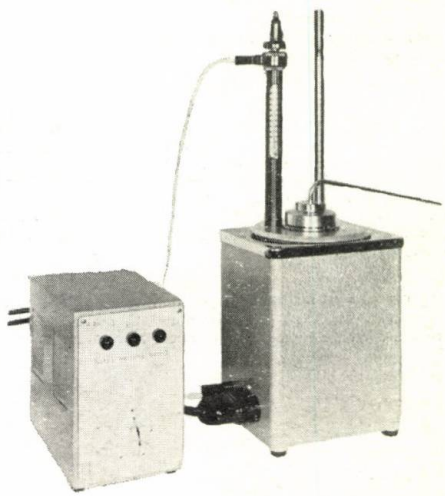
pentru determinarea stabilității oxidării produselor din uleiuri minerale

În afară de acestea, mai livrăm:

DISPOZITIVE REOLOGICE
TERMOSTATE CU RECIRCULAȚIE DE LICHID
PIROMETRE OPTICE
DEBITMETRE
DIFERITE APARATE DE LABORATOR

Importator: FA. TEHNOIMPORT
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA
București — Str. Doamnei 5

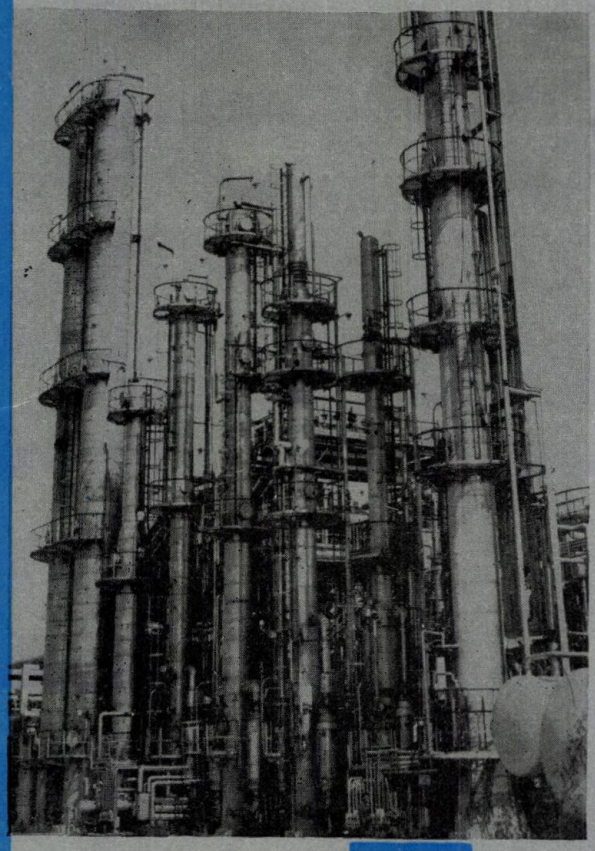




DEUTSCHE EXPORT- UND IMPORTGESELLSCHAFT FEINMECHANIK - OPTIK M.B.H.
HANDELSBEREICH: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
DDR 102 BERLIN, SCHICKLERSTRASSE 7, POB 1504, REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

Feinmechanik-Optik

EXPORTEUR DER
VEREINIGUNG VOLKSEIGENER BETRIEBE: MEDIZIN-, LABOR-, WÄGETECHNIK
LEIPZIG



INDUSTRIALEXPORT

Bucharest – Romania

Set up

ECONOMIC AND HIGHLY EFFICIENT

units for the petroleum refining industry by applying to

„INDUSTRIALEXPORT"

2, Gabriel Péri Street
Bucharest—Romania

which offers:

— complete and up-to-date petroleum refineries for fuels, luboils or both;
— complete refining units and equipment;
— oil well gas processing units with Romanian patents;
— research works, designs, economic studies;
— supply of refining units on turn — key basis.

Technical assistance is granted for the construction, erection and commissioning of the units supplied, as well as training of the owner's operating personnel in Romania.

INDUSTRIALEXPORT

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

Produce:

AMONIAC COMPRIMAT
AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ
OXIGEN TEHNIC
AZOT DE PURITATE 99,998%